

ACTA GEOLOGICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM
HUNGARICAE

REDIGIT
E. SZÁDECZKY-KARDOSS

TOMUS IV

FASCICULI 3-4



1957

ACTA GEOLOGICA

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA FÖLDTANI KÖZLEMÉNYEI

SZERKESZTŐSÉG ÉS KIADÓHIVATAL: BUDAPEST, V., ALKOTMÁNY UTCA 21.

Az *Acta Geologica* német, angol, francia és orosz nyelven közöl értekezéseket a földtan és rokon tudományok köréből.

Az *Acta Geologica* változó terjedelmű füzetekben jelenik meg: több füzet alkot évenként egy kötetet.

A közlésre szánt kéziratok, géppel írva, a következő címre küldendők:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Ugyanerre a címre küldendő minden szerkesztőségi és kiadóhivatali levelezés.

Az *Acta Geologica* előfizetési ára kötetenként belföldre 80 forint, külföldre 110 forint. Megrendelhető a belföld számára az Akadémiai Kiadónál (Budapest, V., Alkotmány utca 21. Bankszámla 05-915-111-44), külföld számára pedig a „Kultúra” Könyv és Hírlap Külkereskedelmi Vállalatnál (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankszámla 43-790-057-181 sz.) vagy külföldi képviselőinél, bizományosainál.

Die *Acta Geologica* veröffentlichen Abhandlungen aus dem Bereiche der geologischen Wissenschaften in deutscher, englischer, französischer und russischer Sprache.

Die *Acta Geologica* erscheinen in Heften wechselnden Umfanges. Mehrere Hefte bilden jährlich einen Band.

Die zur Veröffentlichung bestimmten Manuskripte sind, mit Maschine geschrieben, an folgende Adresse zu senden:

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

An die gleiche Anschrift ist auch jede für die Redaktion und den Verlag bestimmte Korrespondenz zu senden.

Abonnementspreis pro Band 110 Forint. Bestellbar bei dem Buch- und Zeitungs-Aussenhandels-Unternehmen »Kultúra« (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Bankkonto Nr. 43-790-057-181) oder bei seinen Auslandsvertretungen und Kommissionären.

OIL AND NATURAL GAS IN HUNGARY*

Gy. KERTAI**

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

Introductory

The surface of Hungary amounts in round figures to 93 000 square kilometers, 88 000 sq km of which are covered by sedimentary rocks; about 4500 of the latter are Mesozoic and Paleozoic, the rest is made up of Tertiary basins. Traces of oil appear only on the surface of the north margin of the basin, in the borderland of the Bükk and the Mátra Mountains, for instance at Recsk, Nagybátony. In these places oil is found in Miocene tuffs and in quartzite gangue of ore formations associated with Tertiary andesite eruptions. On the borders of the Tertiary basin, forming the major part of Hungary, beyond the Hungarian frontiers, and in the east on the border of the Great Hungarian Plain, in Rumania, at Derna-Brusturi, there are recoverable petroleum deposits that have emerged to the surface; their storage rock is Pliocene sandstone.

Besides these surface indications of hydrocarbons it is noteworthy that waters, from many of the large number of artesian wells of several hundred meters depth, drilled in the interior of the sedimentary basins, bear traces of methane gas. These methane-containing waters rise from Neogene sandy clay, sand, and sandstone strata.

To describe the general geologic features of the area the following is quoted from the comprehensive work of Prof. E. VADÁSZ, "Geology of Hungary", published in 1953:

"The basic feature of its geologic structure is that, according to its neo-European position, it belongs to the Alpine Orogeny of Europe, with parts behaving differently from the Alps, and from one another, in the mechanics of movements", "The Hungarian portion of the Carpathian basin is separated into

* Lecture delivered at the XXth Session of the International Geological Congress, Mexico City, Mexico, September 1956.

** In the scientific elaboration of the statements, besides the author, have taken part: K. BARNABÁS (Budafapuszta, Lovászi, Hahót); G. CSIKY (Great Plain); L. DUBAY (Nagylenyél); L. GRAF (chemical analyses); L. KÖRÖSSY (Biharnagybajom, Körösszeg-apáti, Mezőkeresztes); S. PAPP (Transdanubia); Gy. SZALÁNCZY (Budafapuszta, Lovászi); K. SZEPESHÁZY (lithological data); G. SZUROVY (Great Hungarian Plain); J. TOMOR (Transdanubia in general, problem of origin of petroleum).

the Great Plain, the Little Plain and the Transdanubian or Pannonian Basin. All of these extend beyond the state borders. The Great and the Little Plain are separated by the Hungarian Central Mountains; along its north-east strike, the Cserhát Hills, the Mátra and Bükk Mountains constitute the northern border of the Great Plain. The western border of the Little Plain is formed by the hills of the Sopron and Kőszeg Mountains considered as ramifications of the Alps, and the portion of the Lajta Mountains belonging to Hungary. In the Pannonian Basin the Mountain Islets of the County of Baranya (Mecsek, Zengő, Villány, Harsány) emerge from the flat or hilly landscape.

The Great Plain continues between Danube and Tisza, without change, beyond the borders. Toward the east, it is flanked by the Transsylvanian Central Mountains, the Bihar Mountains. In the north the bays of the Slovakian river valleys (Ipoly, Sajó) form outlets into the Great Plain. Similarly, the Little Plain joins the Csallóköz Isle of the Danube and the Nyitra River valley. In the south, the Pannonian Basin continues, beyond the Save River, in the Slavonian Basin. These basin structures of similar morphologic character hide in their basement rock basal mountain ranges of different geologic build-up and structure.

Morphologically, the major part of the country's area is made up of basins, and its mountains are exclusively of medium height."

Exploration for commercial deposits of oil or natural gas in the basins that make up the area of the country has been and is being done with the aid of indirect geologic and, especially, of geophysical observations, surface outcrops giving no direct indications for exploration.

Short history of exploration

In the interior of the Neogene basins the geologist's compass and the clinometer were no satisfactory tools in the precise location of structures. By methods of surface geology, on the basis of regional geologic considerations, the region of structures was approached. With the aid of geologic mapping wildcat wells were located between 1920 and 1941 in the Great Plain, and in 1922—1923 in the Pannonian Basin, which proved dry or wet. The small oil pool of Bükkszék, on the northern margin of the basin, was discovered in Oligocene strata by geologic mapping of the roof rock. The first successive discovery wells were located in the interior of the basin, first on the basis of gravity, afterwards of seismic measurements. Hungarian explorers were the first in the world to locate in 1913 a geophysically outlined structure at Gbely, Czechoslovakia, on the eastern border of the Vienna Basin, with the Eötvös torsion balance.

With the torsion balance the entire area of the basins has been already mapped.

From the point of view of exploration it is noteworthy that in Hungary exploring drilling has thus far been most successful in places of gravity maxi-

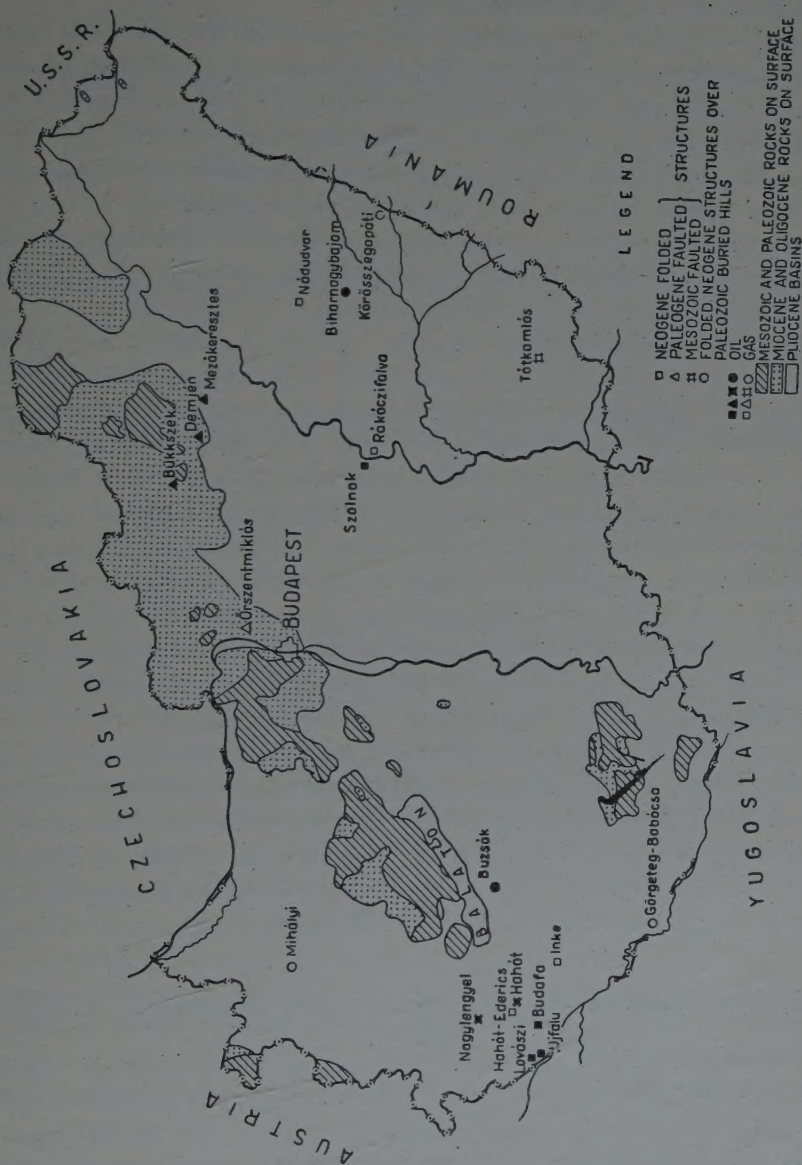


Fig. 1. Location map of Hungarian oil- and gasfields ; structural classification

mums disclosed by the torsion balance. Disciples of Prof L. Eötvös are to be credited for the excellent interpretation of their torsion balance measurements : in 9 fields the contour maps drawn on the basis of a key horizon exactly cover isogam maps of the torsion balance survey.

From 1935 onward gravimetric and between 1935 and 1944 sporadic seismic measurements were also executed. During the same period the magnetometric survey of the Pannonian Basin was carried out ; magnetometric mapping of the other basins is approaching completion this year.

After the unification of surveying executed by different companies, by correlation of torsion balance and of gravity meter results the homogeneous gravity map of the country was completed in 1949—1950. This map, correlated with geologic data, has been instrumental in the approximate evaluation of the basins on which has been drafted the long-term plan of exploration.

After seismic reflection measurements executed until 1952 only in South Transdanubia and in the east and south parts of the Great Plain, from 1952 onward large-scale seismic survey has started. Over a length of 2500 km regional seismic reflection lines have thus far been surveyed. Simultaneously with this survey in their lines 5 geological informatory drills, 2500—3000 m deep, were executed in the Great Plain, and 3 such drills in Transdanubia. Recent exploration is being conducted on the basis of detailed seismic mapping of structures found on the reflection seismic profiles. Geochemical exploration (soil-gas and bitumen-analysis) has been applied thus far with little success. In 1955 telluric current measurement was introduced. Core drilling for the investigation of structures has helped in mapping geologic formations with stratigraphic information obtained from 5 to 600 m depth.

A new course was given to exploration by the fortunate discovery of oil pools in older strata than the Tertiary producing formations. In the Nagylengyel oil fields oil is being produced from Upper Cretaceous Rudistic limestone and Triassic dolomite reservoir rock. Exploration drills in the Great Plain have disclosed the Mesozoic (Cretaceous and Jurassic) base of the Tertiary sedimentation in a much greater extension than thus far known.

Structural classification of oil- and gasfields and principles of an improved system

Gas and oil pools thus far discovered in Hungary will be dealt with in four groups :

(1) Folded Tertiary structures :

Budafapuszta—Kiscsehi
Lovászi
Újfalu

Szolnok
Nádudvar
Rákóczi falva
Inke
Hahót—Ederics

(2) Faulted structures of the Paleogene roof rock :

Bükkszék
Mezőkeresztes
Demjén
Őrszentmiklós

(3) Buried Mesozoic faulted structures :

Hahót
Nagylengyel

(4) Buried Paleozoic hills with overlying Tertiary configurations :

Kőrösszegapáti
Biharnagybajom
Mihályi
Buzsák

The basis of this treatment is structural classification, independent of the type of traps.

Before the detailed description the principle of this classification has to be pointed out briefly. In literature and university teaching of Petroleum Geology in Hungary we do not follow the complete classification of either of the systems published in literature. All systems thus far proposed in literature are to some extent open to criticism on account of the confusion of viewpoints on classification. The character of the structure in which the oil or gas is accumulated does not determine the features of the oil or gas trap.

In domed, monoclinical or faulted structures the types of reservoir trapped by domes, folds and by varying lithologic or stratigraphic character of the rocks may alike be found. The type of reservoirs trapped by lithologic, stratigraphic variations or by faulting are equally found in anticlinal, monoclinical faulted (CLAPP), in closed or open (WILSON) structures. In folded geologic structures a fault may also be the trap-forming factor, e. g. in the Russel Ranch field of California. In this case closure by faulting is essential for the reservoir, but the geologic configuration is folded. In many oilfields of the Gulf Coast province of Texas and Louisiana, characterized by faults, and classified as faulted or combination traps, closure was caused by folding of the impermeable roof rock. In the dome fold of the Vienna basin a fault closes some reservoirs, but in the same oil

province there are reservoirs trapped by folding (inclined stratigraphic traps were also developed) in the overall structure characterized by faulting. Within a folded structure reservoirs were trapped by stratigraphic variation in the Spellacy anticline of the Midway oilfield in California. Within the folded structure of the Poza Rica field, Mexico, the trap is formed by lithologic change.

The type of the oil reservoir is thus characterized by the upper and the lower boundary of the oil and gas accumulation. The problem of the last phase of migration and accumulation, and the development of the underlying water boundary cannot be confused with that of the geologic structure or configuration. Confusion of these two viewpoints will never lead to a uniform and acceptable classification system. In LOVELY's system, for example, limits are obscured by the fact that in the type of structural trap, e. g. in the dome, lithologic closure may be responsible for the actual origin of the reservoir. A good example of this are the Hungarian oil pool of Budafapuszta and that in the Soviet Union at Maikop. HEALD's two simple classes (reservoirs closed by (1) local deformation of strata, (2) closed because of varying permeability of the rock) appear also to be overlapping and to miss the proper point of view, because deformation can produce a reservoir only if it is associated with the variation of permeability, and the change of permeability can also only produce a trap-forming closure suitable for accumulation subsequent to migration, if there exists a geologic configuration suitable for the genetic process. A suitable geologic configuration and variation of permeability are equally necessary for the development of reservoirs and are, therefore, problems to be investigated separately. Of course, under geologic configurations are understood not only anticlinals, monoclinals, or other tectonic forms, but also tables, reefs or even salt domes. WILHELM's classification separates salt trap reservoirs from convex trap reservoirs and permeability trap reservoirs, although it is clear that convex trap reservoirs are frequent above salt domes (Gulf coast), or on the flank of salt domes faulted or pinch-out trap reservoirs may be formed. It is an open question, into which of the groups set up by WILHELM should be classified the oilfield of Reitbrook in Germany, concerning which it is evident that the geologic structure is a salt dome, but the reservoir is of the fractured, lithologically closed type.

The system of classification is not only of scientific importance, but it is very essential from the viewpoint of exploration and of production geology. The system here suggested differs essentially from all other thus far applied classifications — disputable because of overlappings and transition — by the *distinction of the points of view*. According to this, the type of the geological configuration and of the oil or gas reservoir are to be *classified separately*.

If this principle is adopted, the problem and the work of classification become very much simplified and made natural, the more so as in the other systems the reservoir types are merging into each other and the number of types, in the course of further development of the system is increasing (e. g. in

the system of PISSON). No system is and will even in its further refinement be acceptable that does not differentiate between the criteria of reservoirs, configurations and even of pools.

The geological configuration can include reservoir of different type. Identical types of reservoirs can be found in different geological structures and configurations.

The classification of geological structures and configurations is treated by General Geology. Petroleum Geology is supposed to deal with the problem in what configurations, structures, may oil or gas reservoirs develop. Geological configurations are characterized by elaborated types of General Geology such as anticlinals, monoclinals, faulted ridges, stolls, reefs, salt domes, etc. The reservoir is to be defined by the upper and the lower closure of the oil or gas accumulation. All systems aim at this, but all of them place the two concepts side by side in classification. However, in classification the structure and configuration deviates from the concept of the reservoir genetically, in time sequence.

For characterizing the reservoir, for distinguishing the kind of trap, the notions of lithologic, stratigraphic, tectonic or facies change closure may be adopted. A very lucid classification of reservoirs is given by the system of BROD who considers, besides the upper closure, the position of the water table underlying the pool and distinguishes from this point of view reservoirs of bed-type, reservoirs massive and lithologically closed type, respectively.

The knowledge of the structure, of the geological configuration allow the reconstruction of the history of migration. The knowledge of the type of reservoir helps the understanding of the unity of accumulation and of the arrangement of oil or gas.

The structure is a concept of importance — from the point of view of genetics — for Exploration Geology, whereas the reservoir is significant from the aspect of Morphology and of Production Geology.

Of course, the treatment of configurations and of reservoirs independently of each other, does not mean to say that structural factors play no part in the formation of reservoirs. The distinction of systems and within them, the coinage of types will, however, be helpful in the exploration of fields not entirely discovered (location of further exploration wells), as well as in production geological work (well spacing, depletion plan).

For further clearing up of concepts that of the pool has to be mentioned, which is determined by conditions of the oil-gas-water and gravitation energy system. In literature the terms of reservoir, pool and structure are often used overlapping one another. The type of pool is of course to be distinguished from the preceding notions; genetically, however, it is correlated with them. It calls for a classification independent of that of structures, configurations and types of reservoir. In the classification of pools it is the production engineer beside the geologist who has the decisive word.

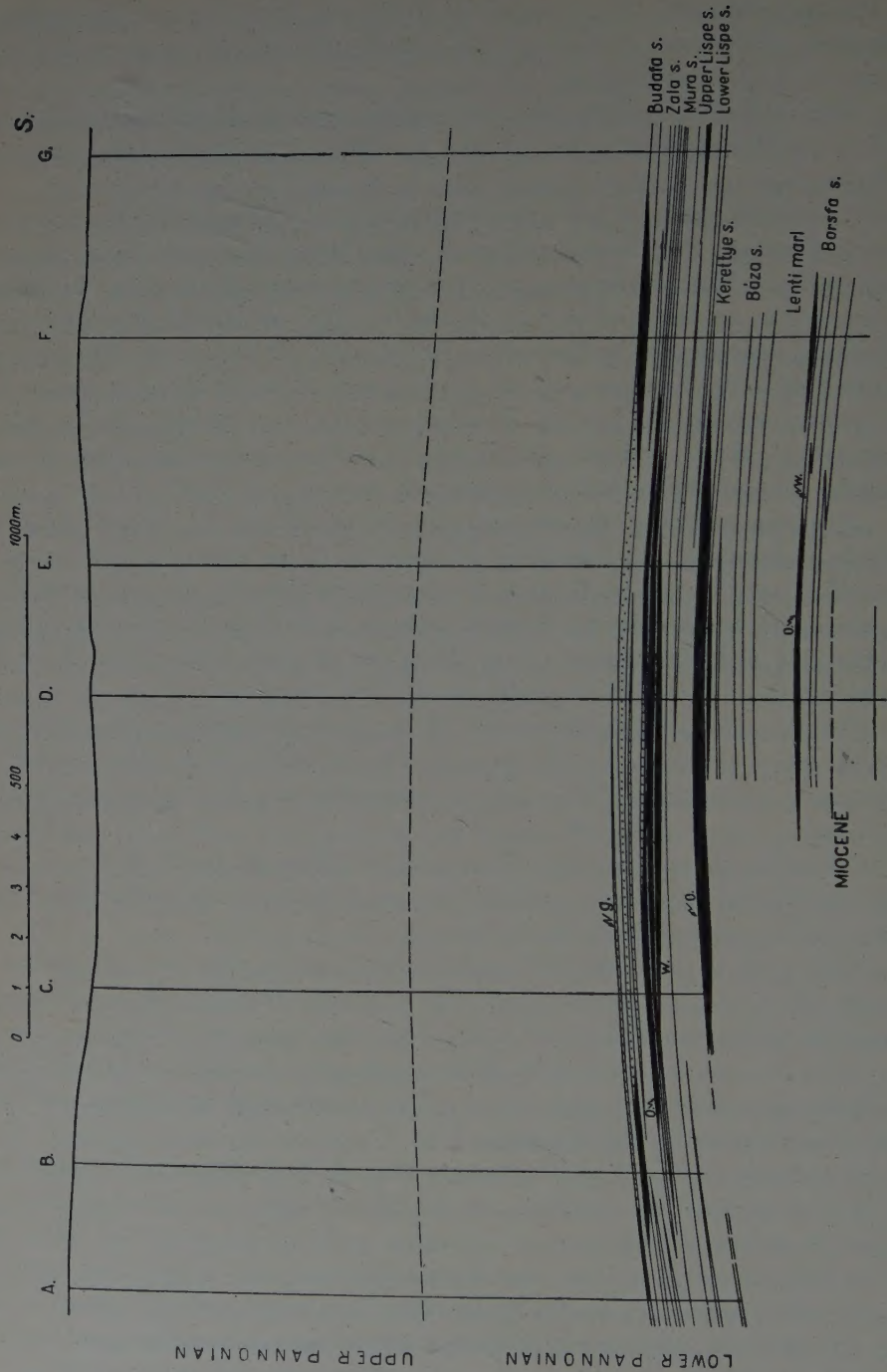


Fig. 2. Section through the Budafapuszta oilfield.
Constructed by Dr. K. BARNABÁS 1942

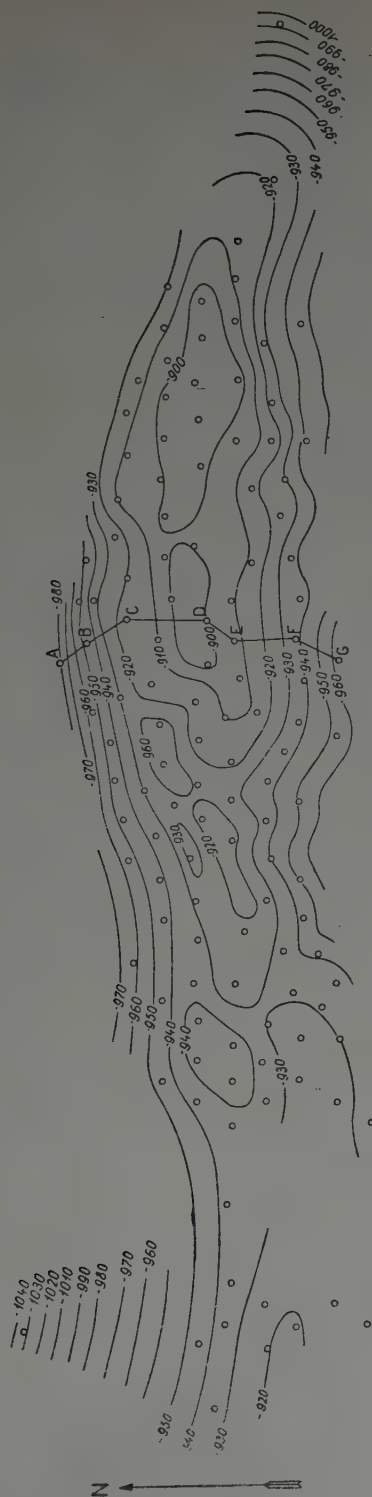


Fig. 3. Structure of Budapest-Budaörs oilfield on base of the Mura sands.
Constructed by. Dr K. BARNABÁS 1945

Summing up : *configurations containing the reservoir characterize the geologic pattern ; the type of reservoir is characterized by the lower and upper closure, the pool by the energy system.*

With consideration of the foregoing the oil and gas reservoirs of Hungary are described as follows :

Description of structures and reservoirs

(1) Folded Tertiary structures

Budafapuszta—Kiscsehi

On the gravimetric maximum of an anticlinal mapped after geological survey, the first successful well was drilled in 1937. Upper-Pannonian surface beds dipping at 2 to 3 deg. indicate the dome in depth. A drill located in 1923 on the basis of surface measurement of dip fell already outside of the oil-water contact. The strata building up the structure dip steeper toward the depth, which gives a gently disharmonic configuration to the roughly symmetrical structure.

Uninterrupted doming, continuous all over the Pannonian stage, was attributed by some simply to compaction of strata ; a more probable explanation of this structure is to ascribe it to synepeirogenic-postorogenic tectonism. The series of strata produced by continuous sedimentation is disturbed locally by underwater sags (sinking-in) and by faults of 10 to 30 m throw normal to the strike of the dome.

The productive area of the structure is 10 km long and 1,2 to 1,7 km wide.

Below the Upper Pannonian (Pliocene) stage of closely alternating sand and sandy clay strata follow Lower Pannonian gray marl beds every 50 to 60 m, interstratified with sandstone banks showing traces of methane gas and holding weak salt water. Between 1000 to 1350 m the Lower Pannonian series is sandier than the upper group and contains 6 oil and gas horizons.

In 6 horizons several oil and gas reservoirs developed. The Pannonian series is interrupted by 2 thicker marl banks. The third and fourth horizon, numbered from top downward, in the upper ("Lispe") marl, the most recently opened 6-th horizon ("Borsfa") in the lower ("Lenti") marl developed lenticularly.

The source bed of oil and gas is the Lower Pannonian (Upper Miocene) marl immediately underlying the pools. The oil, formed simultaneously with the deposition of the marls, migrated in the Tertiary strata toward the doming and was trapped to form a pool due to three factors :

- (1) Some sandstone layers ("Budafa" horizon, „Zala" horizon) are vaulting over the dome structure and form a bed-type reservoir with dome-shaped closure.

- (2) Other beds ("Lispe"), ("Borsfa") edge out in a sense opposite to the dip and produce lithologic closure.
- (3) In the western part of the structure the frequent facies change of sandstone and of sandy clay forms lithologic closure in a gentle structural fold ("Kiscsehi").

Fine and simple examples of secondary migration and of accumulation may be presented in traps of the Budafa structure.

An interesting water horizon was formed within the pay sand series, the so-called "Mura" sandstone. With the deposition of this sandstone, doming over the major part of the structure, did the formation of sandier sediments after the deposition of the "Lispe" marl begin. This sandstone did not accumulate any oil, probably because it merges into the Zala series overlying it, just at the crest of the dome. There existed thus no possibility of trap formation.

Several water-bearing sandstone layers are interbedded between the 5-th ("Kerettye") and the 6-th ("Borsfa") horizons. These water-bearing sandstone layers are in some places in contact with the 6-th horizon, closed by the Lispe marl. The 5-th pool was formed lenticularly and only on the southeast wing of the structure in the thicker marl. These phenomena indicated that oil did not accumulate in the interbedded water-bearing horizons, because it migrated to the overlying continuous sandstone beds and was trapped only beneath the thicker marls. But they also show that oil formation in the Lower Pannonian strata of Budafapuszta was not rich enough to fill the entire sandstone series. Pools developed only in some lenses edging out in the thicker marl beds and in the top layers of the sandstone series. Part of the oil remained in the marl because of diagenesis progressing in the meantime.

The reservoir rock of the Budafapuszta oil pool is sandstone cemented by a clayey, calcareous and dolomitic bonding material. The rock consists mostly of grains of quartz, of muscovite, biotite, calcite, some chlorite, to a less extent of tourmaline, staurolite, rutile. Prevailing grain size 0,1 to 0,2 mm. Porosity of the sandstone 17,8 to 24,8%, its permeability 90 to 188 md. The vertical permeability is less by 25 to 30%, on the average.

The oil is produceable over the major part of the reservoir under the effect of the pressure of the gas cap and of dissolved gas. In some pay sands, probably because of reduced permeability, on the way of migration, only wet gas accumulated above the water. This is especially characteristic of the western part of the oilfield.

The oil-water and gas-oil contact is in the dome-closed deposits roughly symmetrical on the north and south flanks, less regular in eastern and especially in western direction along the axis of the structure because of lithologic changes. Where the structural element is less effective, the segregating effect of the lithologic change becomes prevalent. There are deposits closed by Y-shaped edge-out

upward; in this case the merging of the two branches of the sandstone lens in the direction of dip is above the original oil-water contact; these deposits form thus a unit from the reservoir-mechanical point of view.

The oilfield was first exploited simply by wells spaced at 300 m in a triangular grid. This production method would have suited, of course, to a deposit of uniform extent and thickness, but is unfit at the described great horizontal and vertical variations of the reservoir configurations for a maximum primary and secondary recovery of oil. Therefore, in 1949 the so far unopened pay sand sections were developed by a closer well spacing in general at 150 m. At this location care has been taken to drill the individual lenses at the most proper places and production has not been made on a rigid grid basis. Secondary production by repressuring of gas and of water is also very much helped by this system.

The composition of the crude of the deposits is shown in Table I. The salt content of the formation water was in terms of NaCl 1,1 to 6 g/l.

It has to be pointed out, moreover, that below the oil-bearing Lower Pannonian series Miocene sandy marl and marly sandstone with traces of hydrocarbons were disclosed by drilling. Commercial deposits have so far not been found in deeper horizons.

Lováshi

This configuration is in its structural build-up analogous to that of Budafapuszta, but no dip data reveal it on the surface. It was discovered by the torsion balance in 1939. The dip of the wings is somewhat steeper than at Budafapuszta, at the base of the Lower Pannonian it attains even 15 degrees. The structure is roughly symmetrical; the rate of dip increases downward here, too.

The area productive of oil is 9 to 10 km long and 1,5 to 2 km wide.

The strata so far disclosed down to 3640 m are composed of conformably deposited beds of Upper and Lower Pannonian sandy clay, marl and sandstone down to a depth of 1640 m. Down to 2640 m Sarmatian and Tortonian, beneath the latter Helvetian sandstone, clayey and sandy marl beds follow.

Oil and gas is contained in the Lower Pannonian series between 1050 and 1650 m; some gas is found also in the Sarmatian sandstone beds. The productive series is covered by the Lower Pannonian marl interrupted by some water-bearing sandstone beds like at Budafapuszta.

Within the structure the different formations are characterized as follows. The topmost so-called "Páka" horizon consists of several pay sands closed lithologically by edge-out. Beneath this the upper and lower "Rátka" horizon's bed-type pools are trapped by folded closure. The sandstone series is interrupted by the 70 to 100 m thick "Lenti" marl (developed at Budafapuszta too); the "Sziget" horizon located at the top of the latter contains the least important oil pool of the area in lenses interrupted similarly by lithological changes.

Table I
Analytical data on Hungarian crude oils

Field		Budafa Kiscsehi	Lovászi	Újfalu (uppersand)	Újfalu (lower sand)	Hahót	Nagy- lengyel	Buzsák (Bu—1)	Biharnagy- bajom	Mező- keresztes	Szolnok (Szo—1.)	Demjén (De—1.)
Discovery year		1937— 1948	1940	1941	1950	1942	1951	1954	1947	1951	1954	1954
Producing formation	age	Lower Pannonian (Sand)	Lower Pannonian (Sand)	Upper Pannonian (Sand)	Lower Pannonian (Sand)	Miocene- Triassic Limestone	Cretaceous Triassic a. Dolomite	Miocene (Tortonian) Limestone	Miocene (Sand)	Oligocene Eocene (Triassic)	Lower Pannonian (Sand)	Oligocene (Sand)
	depth	1050—1300 m	1050—1600 m	620—660 m	1470—1500 m	1400—1500 m	1900—2500 m	600—650 m	1100—1400 m	1050—1400 m	1800—1900 m	200—250 m
<i>Properties of crude oil</i>												
Specific gravity	D ₄ ²⁰	0,833	0,822	0,910	0,886	0,868	0,948	0,955	0,803	0,870	0,880	0,885
Viscosity at 38 °C	oSt	3,6	1,77	42		12	500	800	2,7	15	—	28
Viscosity at 50 °C	oSt	2,9	1,55	25	22	8,6	210	347	2,25	10	26	
Pour point	C°	+6	—8	below —25	+37	—5	—15	—20	+8	+27	+40	+20
Sulphur	wt %	0,15	0,05	0,25	0,15	0,80	3,3	1,90	0,07	0,25	0,40	0,25
Asphalt (Asphaltenes precip. N-naphthene)	wt %	0,20	0,02	0,15	0,30	3,0	11,0	1,30	0,05	0,30	0,20	0,75
<i>Approximate Summary of Bureau of Mines Method</i>												
Light gasoline	wt %	8,1	6,5	—	0,6	1,8	0,9	—	3,4	1,1	1,1	—
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	0,698	0,718	—	0,718	0,680	0,703	—	0,710	0,719	0,700	—
Total gasoline and naphtha .	wt %	35,5	40,4	0,5	8,9	18,1	5,9	3,8	29,0	10,6	9,8	6,1
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	0,755	0,775	0,794	0,771	0,737	0,740	0,784	0,755	0,760	0,752	0,760
Kerosine distillate	wt %	5,6	8,1	—	7,2	11,7	9,8	—	30,1	9,9	10,1	14,9
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	0,813	0,822	—	0,811	0,795	0,800	—	0,793	0,802	0,807	0,793
Gas oil	wt %	23,9	33,6	28,5	17,2	16,6	7,5	13,7	17,2	18,5	12,4	15,9
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	0,840	0,852	0,872	0,833	0,843	0,851	0,859	0,817	0,828	0,833	0,827
Non-viscous lubricating dist.	wt %	10,1	8,0	15,8	17,5	12,5	10,3	6,9	10,3	18,1	14,6	11,9
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	0,877	0,878	0,886	0,883	0,883	0,891	0,915	0,845	0,871	0,880	0,872
Medium lubricating dist. ...	wt %	4,0	3,9	11,3	1,0	3,4	3,3	3,7	0,5	6,7	1,1	5,3
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	0,898	0,899	0,899	0,897	0,903	0,915	0,932	0,865	0,905	0,894	0,900
Viscous lubricating dist.	wt %	—	—	3,2	—	0,3	2,1	8,8	—	—	—	—
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	—	—	0,912	—	0,921	0,925	0,945	—	—	—	—
Residuum	wt %	20,4	5,7	39,9	47,6	36,9	60,7	62,3	12,1	36,0	52,1	45,3
Spec. grav.	D ₄ ²⁰	0,955	0,936	0,954	0,956	0,979	1,035	1,001	0,930	0,960	0,948	0,965
Pour point	°C	45	45	38	55	40	15	27	38	52	55	41
Viscosity at 100 °C	oSt	57,8	16,8	58,3	20,8	15,8	—	388,2	44,1	26,1	46,4	5,51
Distillation loss		0,5	0,3	0,8	0,6	0,5	0,4	0,8	0,8	0,2	0,5	0,6
Base of crude (Bureau of Mines Method)		Inter- mediate	Inter- mediate	Naph- Int.	Inter- mediate	Inter- mediate	Par- Int.	Naph- thene	Paraffin	Par- Int.	Inter- mediate	Par- Int.

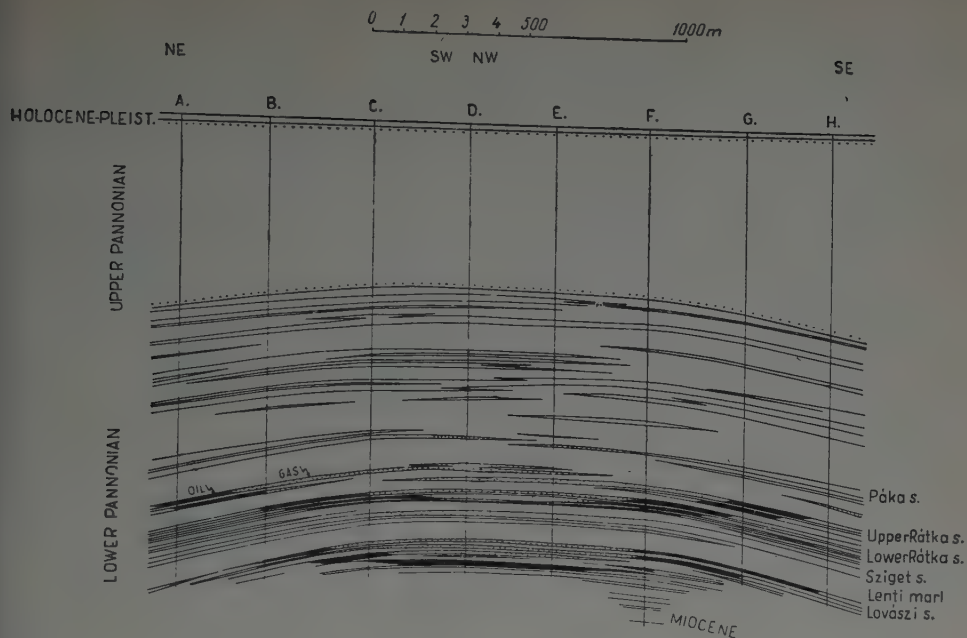


Fig. 4. Section through the Lovászi oilfield.
Constructed by Dr. K. BARNABÁS 1942

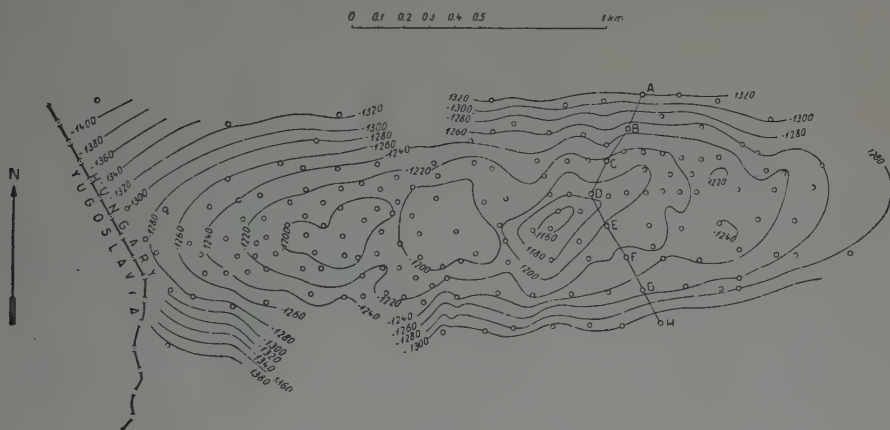


Fig. 5. Structure of the Lovászi oilfield on top of the Lovászi sand.
Constructed by Dr. GY. SZALÁNCZY 1953

Beneath the "Lenti" marl the "Lovászi" series consists of several separate pay sands between which there are also doming and unilaterally edging out layers.

Two thirds of the grain fractions of the Lower Pannonian quartz sandstone reservoir rock are of 0,1 to 0,2 mm size like at Budafapuszta. The porosity of the sandstone is 7,4 to 28,6%, its permeability 22 to 131 md. The permeability

decreases substantially downward, and the vertical permeability is in general by 30 to 40% less than the horizontal one.

Some of the Lovászi reservoirs have a free gas cap ; in others dissolved gas is the lifting force. The edge water is feebly active, its pressure equal to hydrostatic pressure manifests itself only after a long period, but does not lead to practically useful regeneration of pressure.

Repressuring gas into the gas cap was begun here in 1945 ; it was turned to repressuring distributed over the productive area as at Budafa in 1951. Recently, repressuring of edge water has started. As a results of these measures, the annual rate of decrease of production has been reduced to one half.

Wells were located between 1939 and 1948, like at Budafapuszta according to a geometrically rigid grid of 300 m spacing. In consequence of this in some formations (Upper Rátka) wells were drilled only on the edge of the relatively narrow oil reservoir (250—300 m) and, of course, rapidly went to gas or to water. Conversion to the 150 m (average) grid in 1949 has made possible to open pay sands at the most suitable places of the formation by locating wells in conformity with the shape of the reservoir. At the beginning wells were completed for production from two or more pay sands, recently separate wells are drilled to produce each pay.

The edge water of the wells has a salt concentration of 1,0 to 26,0 g/l in terms of NaCl. Composition of the oil is shown in Table I.

Lendvaujfalu

In the western continuation of the Budafapuszta anticline in the area of Peklenica and Selnica, Yugoslavia, oil pools are reservoirized in Pannonian sandstone ; the oil also seeps to the surface. Between two structural highs the torsion balance indicated a feeble maximum. According to drillings, a small very flat dome, dipping at 3 to 4 deg. bisected by a north-northeast, south-southwest fault was formed, in which some oil and gas reservoirs are found.

The first well drilled in 1940 to 1765 m depth penetrated down to 600 m Upper Pannonian, to 1600 m Lower Pannonian sand, sandstone, clayey marl beds, beneath these Sarmatian sandy marls and sandstones. At that time in the top part of the Lower Pannonian series, in sandier sections of a thick sandy clayey marl group, spotty oil deposits were found. These deposits were formed, independently of their position in the structure, in traps closed by lithological change. Similarly to ILLING's experiment, accumulation along the strata boundary took place in the parts of higher porosity on the path of the oil migrating toward the top of the folded structure. Though this formation is much smaller in dimensions, it is comparable to the type of reservoir of the Pennsylvanian "100-ft" sandstone.

The wells opened up spotty oil reservoirs not in connection with one another in sand of adequate porosity.

Increasing production of water of 3 to 4 g/l salt content and inflow of sand killed production from the upper zone within comparatively short time.

In 1949, after remapping of the deeper zones, a folded bed-type reservoir was opened up in the Lower Pannonian series under the horizon of the "Lenti" marl at the top of a zone yielding in the old wells only water with traces of oil. The western part of this reservoir is confined in a trap closed by the aforementioned fault, the eastern part is closed by the fold of the impermeable marl cover rock.

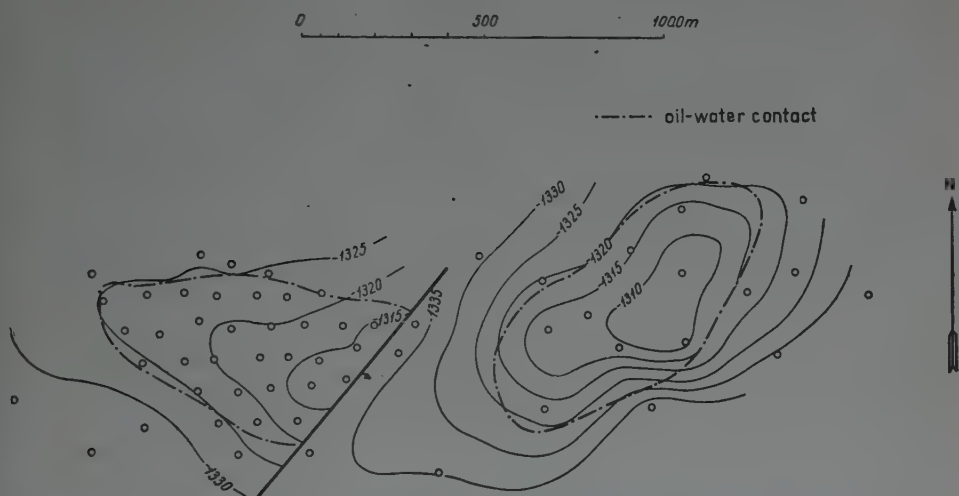


Fig. 6. Structure of the Újfalu oilfield on top of the Lovászi sand.
Constructed by Dr. GY. SZALÁNCZY—L. DUBAY 1956

The porosity of the sands is 12,4 to 20,5%, its permeability is 28 to 40 md. The low permeability and the high viscosity of the oil found in this zone allowed commercial production only at a well spacing of 100 m.

Some lenses of the Lower Pannonian series are gas-holding in this structure, but in the reservoir energy of the oil pools the elastic water pressure plays the important part besides dissolved gas. The composition of the oil differs essentially from the crudes of the neighbouring Lovászi and Budafapuszta oilfields, notwithstanding that the geological structure, the type of reservoir, and the stratigraphic position are entirely similar.

Among folded tertiary structures is to be mentioned the Hahót—Ederics gas pool located on the Hahót main structure. Natural gas accumulated here in Lower Pannonian sandstone beds; from the structural point of view it will be treated among Mesozoic faulted structures. The gas pool is located in two closely lying sandstone beds below the cover rock of about 1400 m of Upper and Lower Pannonian clay, sandy clay, marl strata. There is edge water imme-

diately below the gas. The reservoir edges out eastward, viz. it is closed by a lithological trap. The gas produced from the pool tested 90% combustible hydrocarbons, 10% nitrogen and some carbon dioxide. The quality and octane number of the "casinghead" gasoline is remarkably similar to that of the gasoline won from the crude of the Hahót—Pusztaszentlászló limestone oil reservoir, so that their genetic relationship may be supposed.

Inke

Southeast of the Budafapuszta—Újfalú structure an area — 30 km in length, 10 km in width — of gravity, seismic and magnetic anomaly was established, bounded by Tertiary basins. Exploration started in this area in 1935 already and has been continued since with some interruptions. The configuration presented itself as homogeneous from the point of view of gravitation, but is of varied build-up geologically. Its basement is formed in the southwest by the serpentine ridge with veins of calcite at 1705 m depth, below which the drill hit contact metamorphic rock. In the middle and in the northeastern part the Mesozoic base has probably sunk into depth along faults, and the drill penetrated thick Lower Miocene red clay, sandy marl and conglomerate strata. In the southwestern part the basement rock and the Miocene series dips abruptly toward the syncline southeast of the Budafa structure, and within the series — so far established only in a monoclinic form — there appear considerable traces of oil and gas.

Gas resources of commercial importance have been found thus far only in some lenses of the Lower Pannonian sandstone. The gas is for the most part (50 to 75%) carbon dioxide, with more or less content of hydrocarbon condensates. In the rather lenticular sands of the folded structure reservoirs are most probably lithologically closed.

The area of Szolnok—Rákóczi-falva

In the Great Plain near the Tisza River on a zone of east-west trending gravity maximum a geological informatory hole was drilled in 1953. For the first time in the Great Plain opening up of Lower Pannonian sandstone beds resulted in a flowing well producing oil and water. The subsurface configuration is not disclosed by surface geological mapping. According to more recent drillings, this part of the Great Plain is a basin with a crystalline base covered by varied Upper Cretaceous strata of flysch facies. From the viewpoint of petroleum geology the Cretaceous sediments cannot be regarded, of course, as basement rock. The bottom of the basin is formed of Upper Cretaceous sandy clay or sandstone, and this partially faulted and sunk-in base is in some places intruded by basic volcanic rocks. This is the case in the Szolnok area, where the afore-mentioned informatory

drill penetrated at 2200 m diabase and diabase tuff. The varied base structure is one of the causes of gravity anomalies. Tortonian, Sarmatian and Pannonian sediments of varying thickness filling up the Tertiary basin are of non-uniform configuration that can be traced back partly to differential compaction of beds, partly to tectonic causes depending on the orography and tectonics of the substratum. The configurations in which oil and gas has thus far been found are, in the Szolnok area, a gentle dome above the diabase rock, southeast of it at Rákóczi-falva, a steeper rise above the mass of Cretaceous sandstone. On the basis of geophysical, recently more particularly of seismic measurements, however, more similar configurations may be supposed in the region.

At Szolnok, water and oil are located in Lower Pannonian sandstones. Active water drive and some dissolved gas affords economic oil production without perfect separation of the oil in the formation. The porosity of the rock is 20 to 25%, its permeability is 10 to 30 md.

At Rákóczi-falva large amounts of carbon dioxide gas containing 2 to 24% methane and some condensate are held in Lower Pannonian and Tortonian sandstones. The type of reservoirs and the form of closure is not disclosed yet.

Nádudvar

Near the plain of the Hortobágy, on the gravitational "nose" protruding south from the gravity maximum of Biharnagybajom, seismic measurement executed in 1954 showed several geophysical maximums. Within the top contour of three closures holes drilled in 1954 to 1956 showed folded forms of Tertiary basin sediments with Cretaceous substratum similar to the formations at Rákóczi-falva. The sedimentary series consists of Pliocene, Miocene, and in the eastern part of the configuration of Eocene strata. In this region some wells yielding gaseous water from Upper Pannonian sands have long been known. Recently some sandstone and sandy clayey marl beds have been opened up in the Lower Pannonian series, too, from which commercial production of pure hydrocarbon gas is possible.

The closure of the gas carrying in some places small amounts of heavy oil is formed in the folded Tertiary series by lithological, facies change.

(2) Faulted structures of the Paleogene roof rock

Bükkszék

In 1936 geological survey and drilling for coal led to the establishment of the structure located in the Oligocene basin sunken in west of the Meso-Paleozoic surface ridges of the Bükk Mountains. The patch of Rupelian clays around Bük-

szék discloses one of the highest-located parts of the anticlinal of north-northeast, south-southwest trend hidden mostly by Miocene strata. Between 1936 to 1946, 46 holes were drilled in the area. At the time of Miocene volcanic action the Oligocene strata were subjected to intensive faulting. Oil accumulated between 130 to 350 m in Middle Oligocene sandstone and tuff beds closed by faults. Under the effect of gravitational energy the oil was produceable with a very low yield only. The wells went gradually, to water, and production was discontinued in March 1947.

Demjén

The structure very similar to Bükkszék, divided into blocks by several faults, was explored in 1954 to 1955 by shallow structural drilling and by geochemical methods. Oil is found at 150 to 350 m depth in Oligocene blocks of small extent, uplifted, dissected by faults. From sandstone edged between Middle Oligocene clay strata oil is produceable along with water. Accumulation and incomplete separation is due to traps formed by faulting. The recovery mechanism is simple gravitation and feeble elastic water drive.

Mezőkeresztes

South of the Bükk Mountains in the plain covered by Pannonian sediments, at 10 to 15 km from the Eocene and Triassic limestone ridges, torsion balance measurements showed a relative increase of gravity. Shallow holes were drilled in the area in 1949, to explore the structure. By using the surface of the Miocene volcanic tuff as a key horizon an uplifted configuration could be established. It is a faulted Paleogene structure, below the 300 to 600 m Pannonian series and 250 to 500 m thick Miocene tuff beds, similar to the Bükkszék and Demjén structures, but 1000 m deeper located than the latter. In this structure the Oligocene (Rupelian and Lattorfian) clayey marl and sandstone beds, as well as in some places the Eocene limestone and Triassic dolomite contain oil. The 2 to 15 m thick beds of the 200 to 300 m of Middle Rupelian sandstone series are of very varied porosity. Below the Oligocene, Eocene Nummulitic sandy calcareous marl follows, in some places immediately below the Lower Oligocene, Lower or Middle Triassic clayey marl, or limestone and dolomite are located. In the southeast part of the structure oil originates from fissures of probably karstic origin of the Eocene and Triassic limestone productive of oil in some wells. Reservoirs formed in traps bounded by faults, in some places nonconformities of the Miocene tuffy clay constituted stratigraphic traps; in others lenticular edgeout of the Oligocene sandstone caused lithologic closure. The porosity of the reservoir sandstone is 16 to 20%, its permeability 0,8 to 24 md.

Among the pools of the structure the random alternation of oil, of gas, and more particularly of hydrocarbon and of carbon dioxide gas is of interest. In general among the deposits the highest but in some places the lowest lying sandstone beds prevalently contain carbon dioxide gas. In these deposits the carbon dioxide was probably the promoter of accumulation after the analogy of THIELE's experiment. Intensive faulting of the Oligocene strata in the Miocene was followed by flow of carbon dioxide gas and dragged along hydrocarbons, leaving them back in some layers according to laws of capillarity.

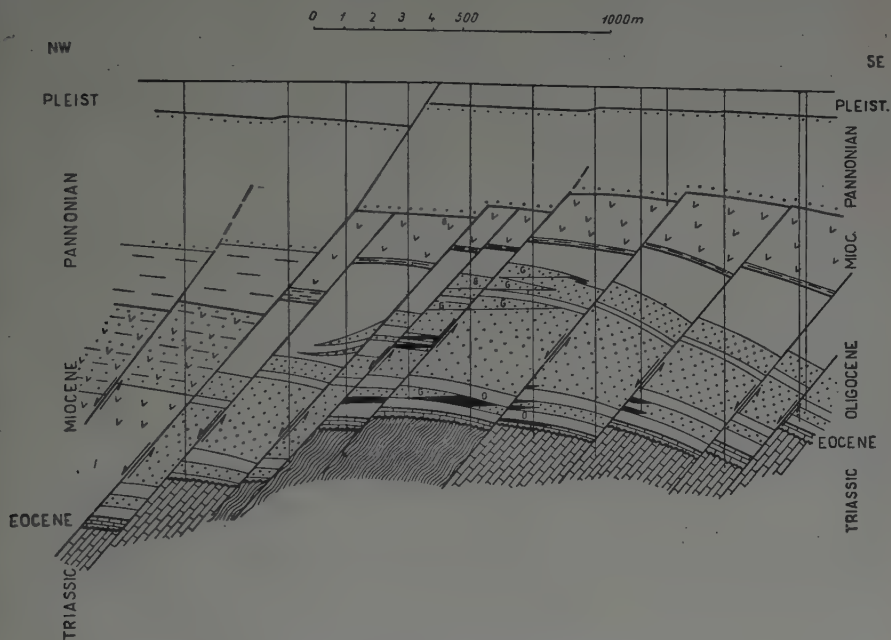


Fig. 7. Section through the Mezőkeresztes oilfield.

Constructed by GY. BALOGH 1954

The oil is driven from the strata by dissolved gas and by water energy. Because of this complicated state of lithology, tectonics and of the process of accumulation out of 80 wells drilled in the area relatively few gave commercial production. Closely located wells, in spite of spacings down to 75 m, exhibited basically different sequence of strata and fluid content.

Among Paleogene faulted structures the small methane gas pool of Őrszentmiklós, near Budapest on the left bank of the Danube is notable. Sandstone lenses of small extension located in the Rupelian clay contain dry methane gas in this area.

(3) Faulted Mesozoic Structures

Hahót

Exploration drilling started in 1939 on the gravity and seismic maximum northeast of the Budafapuszta anticline. Drills found a Mesozoic limestone-dolomite ridge sinking in east-west direction under Tertiary sediments. The Transdanubian Central Mountains, dissected by faults of north-northwest, south-

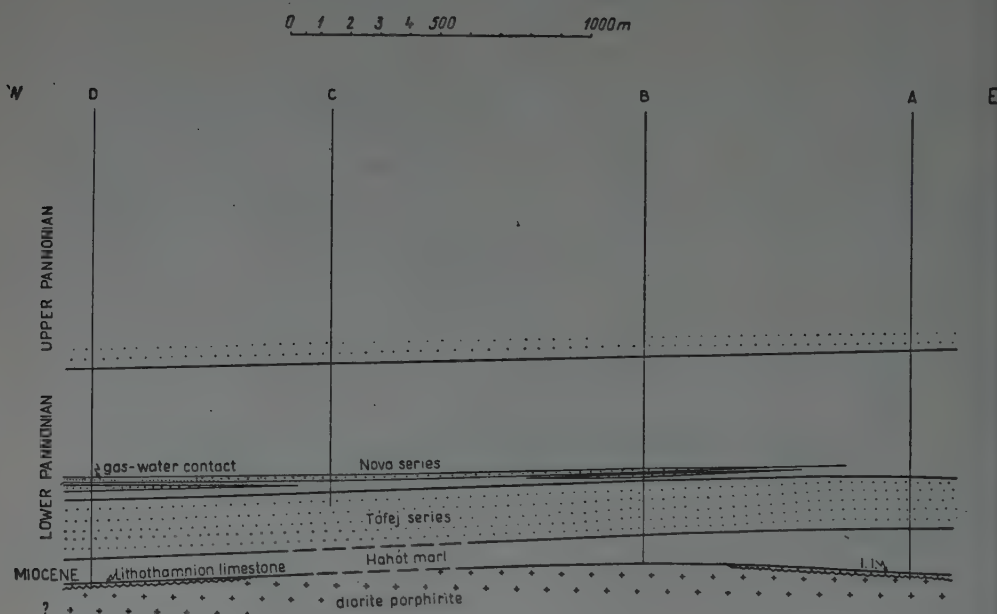


Fig. 8. Section through the Hahót—Ederics gasfield.
Constructed by L. DUBAY 1956

southeast trend submerge stepwise westward. Triassic rocks still at the surface on the northwest shore of Lake Balaton are located at 25 km distance 763 m, at 39 km already 1700 m deep. The limestone, dolomitic limestone ridge is bordered on the south and on the north by a basin filled up in the Tertiary era. According to magnetic measurements and to drillings the Mesozoic group is at several places intruded by hypabyssic vulcanites. The *diorite porphyrite* discovered at Hahót—Ederics under the Tortonian limestone and the contact garnetiferous Triassic limestone drilled southeast of the Pusztaszentlászló oilfield indicate post-Triassic pre-Tortonian volcanism.

Above the Mesozoic structure is layered with a fold due to bed compaction the thin series of Sarmatian and Pannonian marl and sandstone. Therein at one of the highest places around Kilimán a nitrogen-containing dry methane gas pool

was formed in Upper Pannonian strata trapped by small lithologic closure. Similarly in Tertiary strata is located the already mentioned Hahót—Ederics gas pool. Oil reservoirs developed at two places in Triassic limestone and dolomite as well as in Tortonian Lithotamnium limestone deposited on them. Sarmatian and Lower Pannonian marl, covering the ridges of the regional substratum,

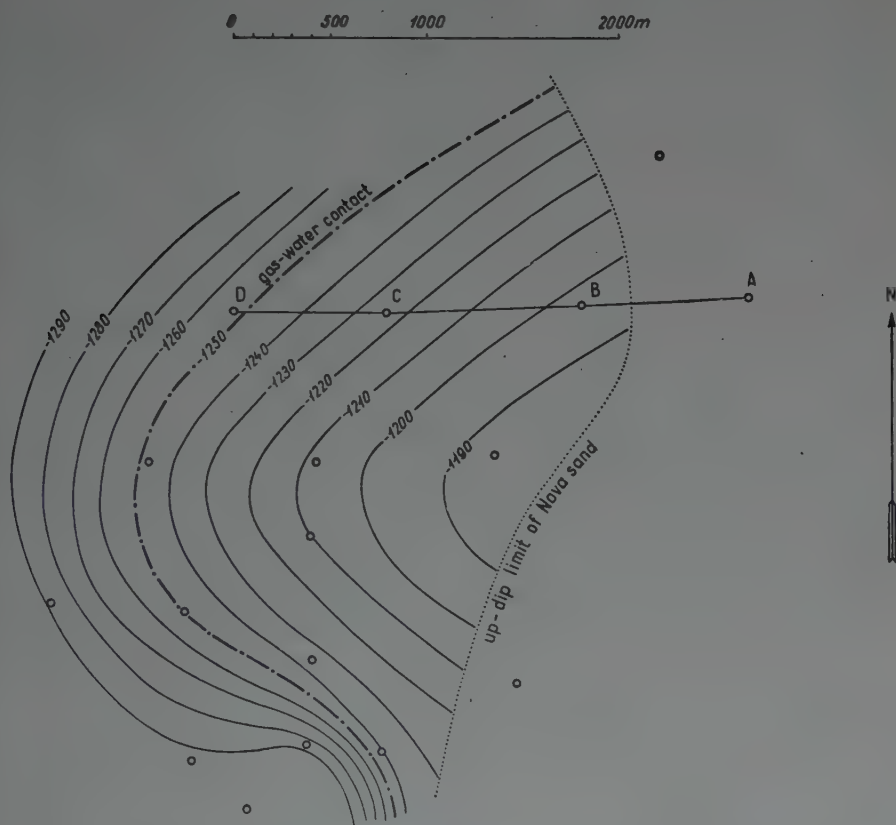


Fig. 9. Structure of the Hahót—Ederics gasfields on top of the Upper Nova sand.
Constructed by GY. TOLLAS 1956

sinking stepwise westward, closes the trap formed in the limestone toward the west. Eastward the closure is formed by a rift valley (Graben) produced by faulting.

The reservoir rock is granular Tortonian Lithotamnium limestone with remains of algae and fissured Triassic limestone with karst ducts. In the northern part of the block beyond the water contact the limestone passes into dolomitic limestone. The bottom water contact of the reservoir is continuous from roof to roof. The rise of this bottom water displaces the oil. The reservoir is of pro-

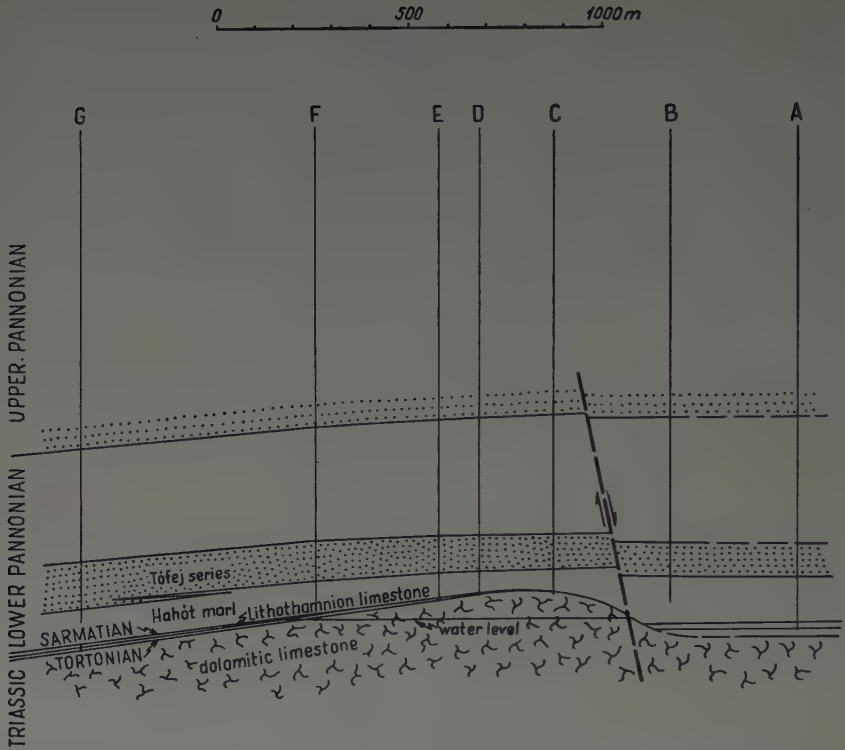


Fig. 10. Section through the Hahót—Pusztaszentlászló field.
Constructed by Dr. K. BARNABÁS 1943

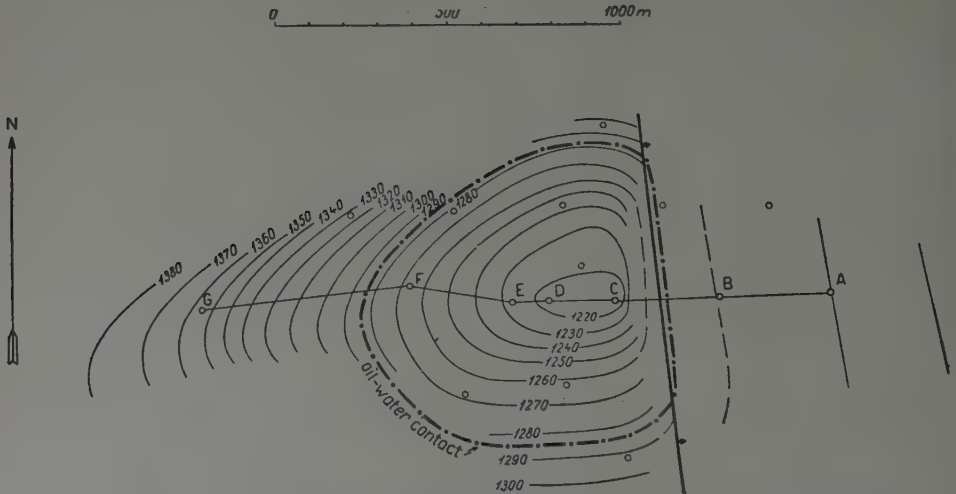


Fig. 11. Structure of the Hahót—Pusztaszentlászló field on top the Miocene limestone.
Constructed by Dr. K. BARNABÁS 1943

nounced massive type. Calculated from the rise of the water contact and from the rock volume the porosity of the reservoir rock is 9 to 10%.

In the system of fractures underneath the oil a depressed karst water table is located, which is in connection with karst sources around the masses of the limestone outcropping to the surface. The karst water level is in the area of the limestone hills +110 to 120 m above the Adriatic Sea. This static water table, as potential pressure energy gave flowing production at 2 to 3 atm gauge pressure at the altitude of about +200 m of the Hahót wells in the initial production period. Flowing and bottom hole pressure were due to the small amount of gas (50% CO₂) dissolved in the oil and to the difference in specific gravity of oil and of water. Later with the increase of specific gravity, in connection with the wells going to water, and with the escape of gas, flowing production discontinued in spite of the artesian water pressure.

An oil reservoir of similar structure of less importance was discovered by gravity measurements in 1948 about 4 km east of the described field in the area of Hahót—Söjtör.

Nagylengyel

North-northwest from the Hahót structure on the southeastern part of a high gravity maximum known since 1939 more detailed torsion balance and gravity metering was carried out in 1949. The importance attributed to the maximum observed was increased — from the point of view of oil exploration — by the hypothesis that the oil pool of the Hahót Mesozoic reservoir had accumulated from the Tertiary basins surrounding it.

Exploratory drilling was started in 1950 and became productive in 1951, when between Nagylengyel and Gellénháza, a new, sunk-in, buried continuation of the Transdanubian Central Mountains was discovered. The oil reservoirs are located here in a group of ridges rising west of a fault trending north-northeast, south-southwest, and of 500 m throw. The structural pattern is — in contrast to the oilfields thus far described — very complicated. Besides the eastern main fault several north-northeast, south-southwest trending faults and probably others normal to that strike are dissecting the Mesozoic structure into blocks. The strata of the individual blocks dip in general south-southwest at 10 to 20 degrees.

The series building up the blocks is interrupted by two important unconformities: one between the Tortonian and the Upper Cretaceous and another between the Upper Cretaceous and Triassic systems. From the start of Tortonian sedimentation continuous deposition in the Sarmatian and the Pannonian epochs covered the fractured Mesozoic group with sandstone and sandy clay strata. Some of the faults even dislocated the Tertiary group as well. The younger

sediments, however, are characterized by a folded configuration, due to bed compaction.

The knowledge of the structural and stratigraphic conditions has been made very difficult by technical difficulties of drilling up the field. When the karst water system described in context with the Hahót structure was hit, the drilling mud circulation was entirely interrupted; therefore, at the beginning, holes were drilled only to the fissure system in connection with karst ducts. When this

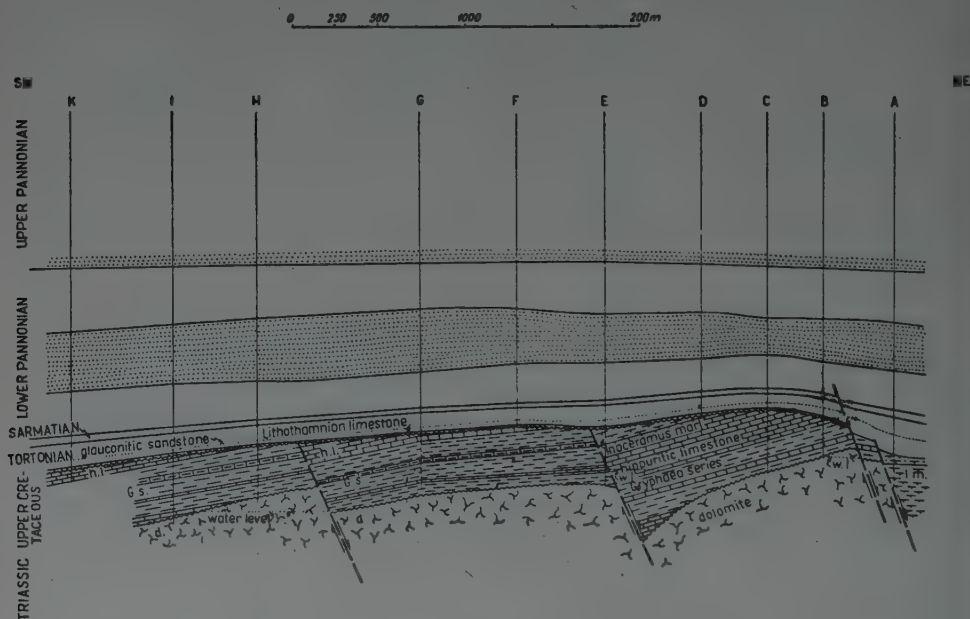


Fig. 12. Section through the Nagylengyel oilfield.
Constructed by L. DUBAY 1956

system of fractures had been reached, the drilling mud was lost. Swabbing of the open hole section and thereby heating the inflowing oil to 60 to 70°C made most of the wells producing by flow at the beginning. Where circulation was not lost the permeability of the reservoir rock was lower, and pumping had to be resorted to. Even in these places oil inflow could be boosted by acidizing and the well made producing by flow.

For better knowledge of the structure wells were drilled deeper — by gelcementing, water and oil circulation — in the Mesozoic group, whereby the stratigraphy could be elucidated. In the deepest lying Triassic dolomite the drill penetrated to a maximum depth of 200 m. Upon this follows a maximum thickness of 300 m of Upper Cretaceous marl with limestone banks and calcareous marl. Upon this is deposited by probably continuous sedimentation a maximum thickness of 220 m of Hippuritic limestone. The Rudistic limestone is covered

on the flanks by Globotruncana-Inoceramus marl up to 300 m thickness, denuded on the more uplifted parts. The Hippuritic limestone is overlain by a thin bed of 10 to 20 m of Tortonian Lithotamnium limestone missing in some places. These beds are of very variable thickness in the individual wells, depending on how the faults have been penetrated.

Several tectonic and reservoir-morphologic problems are not perfectly cleared yet. With knowledge of the data thus far gathered it may be established that the Nagylengyel oil reservoirs were formed in Triassic dolomite, in Upper Cretaceous marl and to a lesser extent in Tortonian Lithotamnium limestone as well as in glauconitic sandstone.

Closure of the reservoirs is tectonic, and, in consequence of the afore-mentioned unconformities, stratigraphic. In the southwestern and northwestern part of the structure in Triassic dolomite, structurally deeper than the intermediate Cretaceous and Tortonian reservoirs, massive reservoirs closed by faults were formed. In the highest part of the structure the dolomite is evidently in connection with another, tectonically preformed system of fissures and in consequence of this holds only water. In these higher parts the accumulation was closed only in the Cretaceous and Tortonian strata. The type of the reservoirs is thus partly massive, partly of bed-type contained in the Hippuritic limestone in some places in association with the Tortonian Lithotamnium limestone. It was likewise in the bed-type reservoir that the spare oil of the glauconitic sandstone accumulated.

The effective porosity of the reservoir rocks is in the first place due to the system of fractures of varied thickness and trend of karst water ducts; the primary, so-called "matrix" porosity is probably of less importance.

The oil is lifted by karst water and in some blocks by the dissolved gas pressure.

It is interesting that the mineralization of the deepest located karst water, especially its NaCl content, is substantially less than that of the formation water held by the overlying Cretaceous and Tortonian rocks. This fact indicates communication of the water system with the surface. Production is going on at most places from uncased open hole sections of wells spaced at 150 to 400 m.

(4) Folded Tertiary structures developed above Paleozoic buried hills

Biharnagybajom

A structure established in 1941 by gravity, in 1944 by seismic mapping. 15 shallow holes drilled in Upper Pannonian beds did not disclose the position of strata because the configuration of beds is too lenticular.

Drilling started in 1946 down to a depth of 1110 m disclosed a buried hill of Lower Paleozoic basement rock of metamorphic mica- and chlorite-schists.

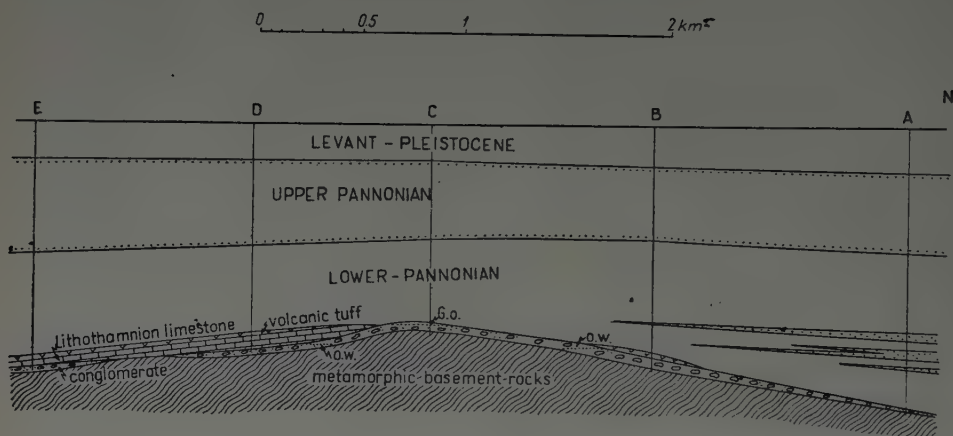


Fig. 13. Section through the Biharnagybajom oilfield.
Constructed by L. Kőrössi 1955

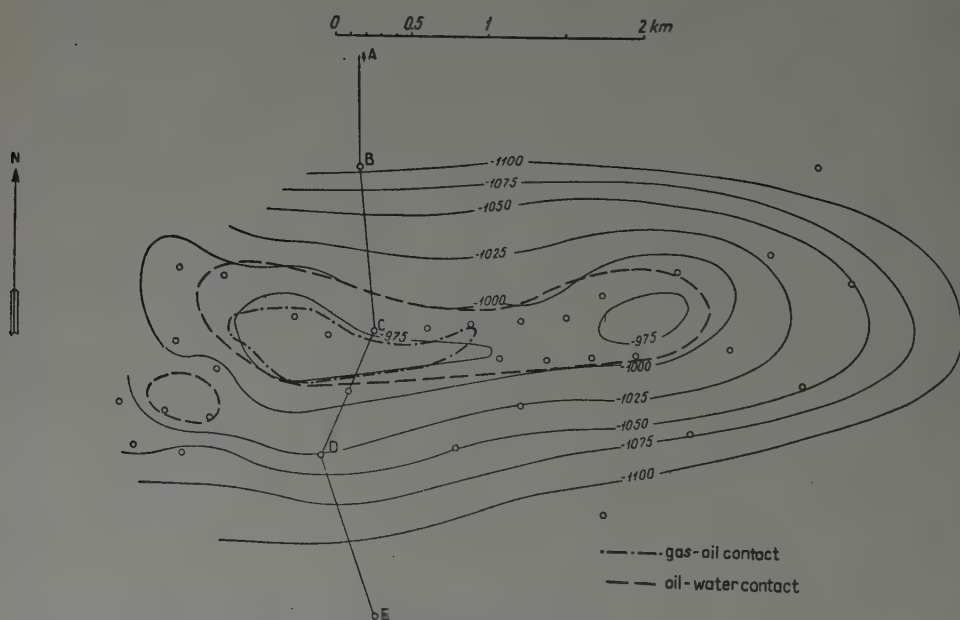


Fig. 14. Structure of the Biharnagybajom oilfield on top of the Miocene.
Constructed by L. Kőrössi 1955

As a result of the denudation preceding the Miocene-Pannonian transgression the surface of the metamorphic rock is unevenly developed, its sunken or uplifted blocks are covered by a conglomerate bed of varying (20—30 m) thickness. A fold due to compaction of the Miocene, Lower and Upper Pannonian strata covers the buried hill. The conglomerate is overlain in the southern and western area by a 10 to 65 m thick Tortonian Lithotamnium limestone bed, the latter — in the rest of the area the basal conglomerate itself — is covered by Miocene clay, clayey tuff and sandy clay beds. Thereupon are deposited 5 to 600 m of Lower Pannonian calcareous marl, marl and 4 to 500 m of Upper Pannonian sandy clay and sand.

The oil and gas deposits formed in the upper part of the buried hill, in the lithologically closed, irregular traps of the base conglomerate as well as in the edging layers of the Tertiary strata above them.

Very active water is held in the conglomerate that drives out the oil from the overlying thin pay sand and makes the well flow until it has gone to water. In the initial stage of production gas energy also had a share in it.

Kőrösszegapáti

East-southeast of the Biharnagybajom structure, along the Rumanian border a buried Lower Paleozoic ridge, of a build-up similar to that of Biharnagybajom, was disclosed by drilling. Drilling had been preceded in 1941 by gravity, in 1943 by seismic measurements.

The basement rock disclosed in 1943 is located deeper than in the Biharnagybajom configuration: at 1530 to 1850 m.

The basement rock of amphibolite gneiss and of mica-schists is covered here by a clayey basal conglomerate consisting, here too, of fragments of metamorphic rocks. Younger sediments developed in folded configuration due to bed compaction of 30 to 40 m of Tortonian gravel-sandy limestone. Sarmatian limestone and sandstone, 4 to 500 m of Pannonian sandy clay, sand.

In the area only gas accumulated in commercial quantities, separated from its edge water by a narrow oil belt of no importance.

The gas is located in an irregular trap closed by lithologic change at the base of the basal conglomerate and of the Miocene series. The gas tests 26 to 30% of methane, hydrocarbon condensate and 70 to 73% of carbon dioxide. It is interesting that in Hungary this is the only field in which bottom hole pressure exceeds by about 30% the hydrostatic pressure corresponding to depth.

Mihályi

In the Transdanubian Little Plain in 1935 to 1945 drills located on the basis of gravity and seismic survey disclosed a buried Lower Paleozoic range of north-northeast, south-southwest trend. Basement rock of mica-schists with chlorite-

amphibolite draws 1400 to 1600 m near to the surface and is for the most part covered only by Lower and Upper Pannonian strata. In the south Tortonian limestone, in the eastern deeper part of the ridge (1000 m below its top) a thin bed of Sarmatian sandy clayey marl was discovered by drilling over the metamorphosed basement.

On the top of the ridge near Mihályi and Répcelak from the border of Paleozoic and Tertiary rocks a large yield of carbon dioxide gas was obtained. The gas contained 1% methane and feeble traces of oil. Carbon dioxide for the food industry is being produced from two wells at 15 km from each other. There has been, practically, no change of yield in the production of the first well during the last 20 years. The few wells drilled allow no exact statement relative to the pool and the reservoir rock.

Görgeteg—Babócsa

Exploratory holes, drilled in 1955 to 1956 on the basis of seismic mapping started in 1953, showed that the geophysical anomaly is caused by a Paleozoic block buried at 2000 m depth. In the Lower Pannonian sandstones of the Tertiary cover rock a gas pool testing 75% hydrocarbons and condensate was formed.

Buzsák

The small oil reservoir of Buzsák, developed in 1954 to 1955, presents a configuration differing from the described structures over Lower Paleozoic buried hills. The basement rock gradually sinking southeast of Lake Balaton is built up here of Upper Paleozoic (Carboniferous) limestone. Upon this base, in some places with Mesozoic strata interbedding, Tortonian Lithotamnium limestone is deposited in which a small oil pool was formed. The reservoir, probably dissected by faults, is closed by Lower Pannonian marl beds.

The problem of the origin of oil and natural gas in Hungary

Concluding from data on sedimentation and stratigraphy the source bed of hydrocarbons in the Lovászi, Budafa and Újfalu oilfields is the Lower Pannonian marl. Oil formation may have begun already during the Middle Miocene sedimentation.

As source beds of oil and gas trapped in Middle Oligocene strata may be regarded — on the basis of traces of hydrocarbons found in the clays — also the clayey sediments (pelites) closing the reservoirs.

In the Tertiary sedimentary basins in relatively uplifted, buried Mesozoic and Paleozoic configurations oil and gas may have accumulated from strati-

graphically higher but geometrically deeper younger sediments, too. Traces of bitumen, of oil found on the surface and in drill holes in Mesozoic rocks, the Upper

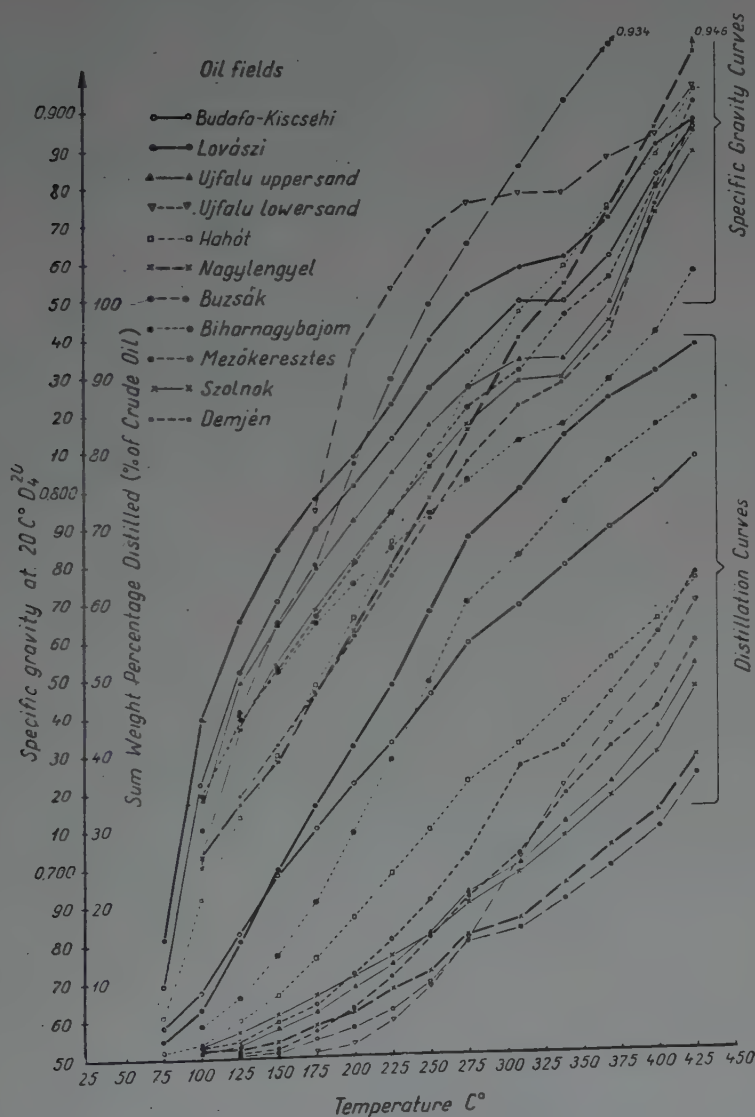


Fig. 15. Distillation and specific gravity curves of the Hungarian oils from producing oil-fields (according to Bureau of Mines)

Cretaceous marl formation of Nagylengyel leaves the possibility of a Mesozoic source bed open as well. In the Great Plain oil formation in the Cretaceous flysch facies may also be supposed.

South of Lake Balaton and in the borderland of the Great Plain the possibility of Paleozoic origin of the oil is also to be investigated.

The origin of uncommonly large amounts of carbon dioxide mixed with hydrocarbons is not to be simply attributed to postvolcanic processes in general. It may be supposed that different conditions of aeration and the highly oscillating level of the Pannonian Sea periodically caused destruction of organic matter to CO_2 and the decomposition of carbonates. In the Miocene volcanic province metamorphism at the contact of huge masses of carbonate rock may also have had a share in the generation of large amounts of CO_2 .

SUMMARY

The paper briefly reviews the history of exploration for oil in the Hungarian sedimentary basins. A method introduced for the classification of oil and gas bearing structures and reservoirs is suggested as a general principle. The so far known Hungarian oil and gas bearing structures and reservoirs of commercial value are described on this basis. Oil and gas reservoirs of different types, in very varying configurations and of relatively small extension are to be found in the Hungarian sedimentary basins. After the presentation of data of the greatest importance for production geology the paper also expounds the scientific explanation of the origin of Hungarian oil and gas pools.

НЕФТЬ И ПРИРОДНЫЕ ГАЗЫ ВЕНГРИИ

ДЬ. КЕРТАИ

Резюме

Статья кратко излагает историю нефтеразведки в седиментационных бассейнах Венгрии. В качестве всеобщего принципа предлагается метод для классификации нефтеносных и газоносных структур и коллекторов. На этом основании дается описание известных до сих пор промышленных нефте- и газоносных структур и коллекторов Венгрии. В седиментационных бассейнах Венгрии встречаются месторождения нефти и газа различных типов и очень изменчивой конфигурации, размеры которых сравнительно небольшие. После приведения данных, весьма важных с производственно-геологической точки зрения, статья затрагивает также вопрос о научном объяснении происхождения нефте- и газоносных районов Венгрии.

RELATIONS ENTRE LE PLEISTOCÈNE DE L'EUROPE CENTRALE ET ORIENTALE*

P. KRIVÁN

UNIVERSITÉ L. EÖTVÖS, BUDAPEST

La Deuxième Conférence Internationale du Quaternaire tenue en 1932 dans l'Union Soviétique a divisé le Quaternaire en deux parts : Pleistocène et Holocène, et le Pleistocène fut divisé en trois sections, notamment en Pleistocène ancien, moyen et nouveau, ou Eo-, Meso- et Néopleistocène. Cette division tripartite a été comparée avec le système alpin par A. P. PAVLOV [1], V. D. LASKAREV [2] et G. F. MIRTCHINK [3]. Selon la division plus récente de MIRTCHINK ces sections se subdivisent chacune en deux autres sections [4] : l'Eopleistocène en Pré-Mindelien et Mindelien, le Mésopleistocène en Mindélien-Rissien et Rissien et le Néopleistocène en Rissien-Würmien et Würmien.

Il est à remarquer que les divisions du Pleistocène de l'Europe orientale n'ont pas fait la distinction d'une section correspondant à la glaciation gүнziennne, ce qui est compréhensible, parce que les moraines gүнziennes ont été certainement détruites par l'exaration ultérieure. Cela est valable non seulement pour le territoire de la glaciation à l'intérieur mais aussi pour le Caucase, qui — à cause de sa situation géographique — peut être considéré comme l'équivalent des Alpes dans l'Europe Orientale, avec la différence qu'il est situé plus à l'Est de 25 degrés de longitude environ. Mais ici l'effet continental est déjà si grand, qu'on ne peut plus faire de comparaison avec les Alpes, comme le plus sensible indicateur des changements du climat quaternaire. A défaut des moraines et des terraces de la glaciation gүнziennne la division ternaire du Pleistocène de l'Europe Orientale s'est présentée d'elle-même. La justesse de la parallélisation de MIRTCHINK a été assurée par le fait que la liaison immédiate avec les formations des glaciations du nord a été donnée vers la Pologne et la Finlande. Les relations entre les glaciations scandinaviennes et alpines ont été déjà élucidées en Allemagne vers 1940.

La division de MIRTCHINK a été remplacée par celle de I. P. GERASSIMOV et K. K. MARKOV [5] publiée plusieurs fois aussi dans des journaux internationaux. Cette division ne contient pas de changements substantiels, elle a changé les dénominations, la glaciation mindélienne a reçu le nom de Lichvinien, la rissienne celui de Dnyeprien et la würmienne est devenue Valdaïen. A cette division

* Présenté à la séance du 28 mars 1956 de la Société Géologique Hongroise.

V. P. GRITCHUK et N. S. TCHEBOTARJEVA, s'occupant de l'histoire de l'évolution de la flore, n'ont apporté de changement qu'en employant le terme de Dnyeprien-Valdaïen pour «l'époque entre la dernière glaciation», et celui de Lichvinien-Dnyeprien pour le terme «époque entre l'avant-dernière glaciation».

Pendant la cartographie des formations quaternaires de l'Europe Orientale exécutée par S. A. JAKOVLEV, S. G. BOTCH, JU. L. RUDOVICZ et surtout par A. I. MOSKVITINE, les travaux considérables d'exploration ont mis au jour des faits nouveaux qui ont rendu nécessaire une nouvelle synthèse du Quaternaire de l'Europe Orientale.

La totalisation moderne de MOSKVITINE [6] — la première fois depuis la parallélisation de MIRTCHINK — nous rend possible d'arriver à une parallélisation plus étroite avec le système alpin. La concordance avec la division du Pleistocène de l'Europe Centrale constitue une base d'autant plus certaine que MOSKVITINE et ses collaborateurs ont travaillé non seulement indépendamment, mais qu'ils se sont isolés consciemment de tout système occidental pour que leurs résultats ne soient pas influencés par les divisions de SOERGEL et EBERL, divisions qui ont formé en un certain temps l'objet de vives critiques. Le système de chronologie absolue de MILANKOVITCH introduit en même temps que les résultats de SOERGEL et EBERL ne s'est pas implanté en Europe Orientale. Ce n'est que dernièrement que la nécessité de l'emploi de la chronologie absolue dans les études quaternaires a été reconnue [7].

MOSKVITINE et ses collaborateurs se sont servis simultanément des méthodes paléontologiques, de sédimentation et morphologiques, leurs recherches ont embrassé toute l'Europe Orientale. Leur synthèse a été facilitée ou rendue difficile par de nombreux travaux de détail, notamment des travaux méthodiques de géologie analytique concernant les sédiments servant d'indicateurs de climat.

MOSKVITINE a développé la division de MIRTCHINK [4] au lieu du système de GERASSIMOV et MARKOV fondé, sous de nombreux rapports, sur la morphologie. Il conserve invariablement la division ternaïre de Pleistocène et l'accord en grandes lignes avec le système alpin (Tableau 1.). Mais les sections de glaciation traitées jusqu'ici comme unités prennent déjà leurs formes plus élargies et sont divisées en trois fois deux parts avec des interruptions d'ordre «interstadiale».

En relation avec la division tripartite restée inchangée nous devons nous occuper de nouveau de la question du nombre des glaciations. La circonstance qu'en Europe Orientale on n'a retrouvé que les moraines et les terrasses des trois dernières glaciations, ne signifie pas l'absence de la quatrième glaciation, la plus ancienne et la plus petite. Cela ne peut pas constituer une preuve contre le système alpin; mentionnons encore qu'au cours des recherches de MOSKVITINE il est devenu évident qu'il existe des formations qui indiquent un fort refroidissement, glaciation, précédant la glaciation connue chez eux comme la plus ancienne, c'est-à-dire la glaciation mindélienne. Selon MOSKVITINE l'établissement précis de la limite inférieure du Pleistocène est encore à l'ordre du jour et le

EUROPE CENTRALE					EUROPE ORIENTALE				
0	GLACIATION		CRYONALE ET CRYOPHILE		GLACIATION		0		
	H O L O C È N E								
100	WÜRMIEN	W ₃	(W ₃ CRYOPHILE)	(MASURIEN)	de VALDAI	d'OSTACHKOV	NÉOPLÉISTOCÈNE ("WÜRMIEN")		
		W ₂			d'OSTACHKOV				
			W ₁ -W ₂ + W ₂ CRYOPHILE	MOLOGACHEKSIEN					
		W ₁	W ₁	W ₁ SEMICRYOPHILE	DE LA VOLGA SUP.	de KALININ		de KALININ	
200	RISSIEN WÜRMIEN		RISSIEN-WÜRMIEN + W ₁ CRYOPHILE	MIKOULINIEN ("RISSIEN-WÜRMIEN")			MÉSOPLEISTOCÈNE ("RISSIEN")		
		R ₂	R ₂ CRYOPHILE	ODINZOVIEN	de MOSCOU				
	RISSIEN	R ₁	R ₁ SEMICRYOPHILE	PRILOUKIEN	PRINCIPALE GLAC.	du DNIÉPR			
		R ₁			PREMIÈRE GLAC.				
300	MINDELIEN-RISSIEN		MINDELIEN-RISSIEN + R ₁ CRYOPHILE	LIKHVINIEN ("MINDELIEN-RISSIEN")			ÉOPLÉISTOCÈNE ("MINDELIEN")		
		M ₃			MINDELIEN SUPÉRIEUR				
		M ₂	M ₂ CRYOPHILE	SANDOMIERZIEN					
		M ₁	M ₁ SEMICRYOPHILE	?	MINDELIEN INFÉRIEURE (= D'OKA)				
500	GÜNZIEN- MINDELIEN		GÜNZIEN-MINDELIEN + M ₁ CRYOPHILE	ÉPOQUE PRÉGLACIAIRE			ÉOPLÉISTOCÈNE ("MINDELIEN")		
		G ₂	G ₁ -G ₂ + G ₂ CRYOPHILE		CLIMAT GLACIAIRE (FAUNE CALABRIENNE- CROMÉRIENNE)				
		G ₁							
			PREGÜNZIEN+G ₁ CRYOPHILE						
600							600		

Remarque: Dans notre tableau ci-dessus au lieu du mot "Cryonale", lire "Intercryonale".

mur des dépôts quaternaires est située sous des couches dans lesquelles apparaissent pour la première fois les signes d'un climat glaciaire (éboulis nordiques, traces d'une congélation permanente, etc.). MOSKVTINE a obtenu aussi des données concordantes avec ses examens polléniques quant à la faune, qu'il a mis en parallèle avec les formations calabriennes de l'Italie et cromériennes de l'Angleterre orientale. Les données de MOSKVTINE sont les preuves de l'évolution de la glaciation günzienne en Europe Occidentale.

Nous attribuons une très haute importance à sa constatation concernant les sections R_1 et W_1 , selon laquelle ces deux sections sont divisées par une «interstadiale», et d'autre part, les deux «stadiales», qui forment l'ensemble de W_2 et W_3 , ne sont pas divisées par une «interstadiale». Si ses dénominations locales, d'un emploi difficile, sont comparées — quant à leur développement et leur ordre — avec notre système d'Europe Centrale [8], nous observons une telle coïncidence des deux systèmes qui non seulement prouve la justesse des deux systèmes établis sur une base inductive, mais aussi celle du système déductif de MILANKOVITCH—BACSÁK, dont nous avons donné le sens géologique il y a deux ans [9].

Une belle preuve de la parallélisation entre les systèmes de l'Europe Centrale et de l'Europe orientale est fournie par la division en deux parts des sections R_1 et W_1 , et par la non-division de la glaciation W_2 — W_3 . Dans notre système de l'Europe centrale [8] c'est la première fois que se présente une solution des contradictions existant entre la division des glaciations M_1 , R_1 et W_1 d'une part, et de la chronologie de MILANKOVITCH—BACSÁK de l'autre. Les observations faites par MOSKVTINE fournissent un soutien de nos résultats d'Europe Centrale et constituent de même un moyen pour étendre la chronologie absolue soulignée par FLEROV [7] aussi à l'Europe Occidentale.

Le bien-fondé de cette opération est aussi soutenu par l'opinion générale, soutenue d'ailleurs aussi par MOSKVTINE que la division stratigraphique des dépôts quaternaires repose sur la simultanéité des glaciations sur l'hémisphère. La simultanéité, par contre, a des bases climatiques, qui peuvent être, en dernière instance, ramenées aux changements de l'insolation. La division climatique est, dans sa perception, identique à la perception diastrophique ; mais dans l'une c'est le synchronisme général des mouvements de l'écorce qui forme la base de la chronologie, dans l'autre c'est celui des changements du climat.

Le climat actuel de la Hongrie et de l'Europe Centrale ne peut pas être caractérisé sans la mise en place dans le grand cadre. L'insertion dans le grand cadre, la connaissance de la position et de la dynamique des masses d'air nous rend possible de reconnaître les lois de notre climat.

La polychromie des changements du climat, exprimée en des systèmes des vents, peut être observée le mieux sur les terrains où prévaut chacun des effets continentaux et océaniques. Ce trait caractéristique assigne une position de clef au Pleistocène de l'Europe Centrale entre l'Ouest riche en connexions océaniques et l'Est à prépondérance continentale. Le système le plus évolué des changements

climatiques du Quaternaire se présente donc en Europe Centrale, d'une part par le fait qu'ici se trouve le territoire de transition entre les effets climatiques océaniques et continentaux, et d'autre part aussi que l'Europe centrale présente les mêmes traits de transition pour la latitude géographique, si l'on considère l'insolation de notre hémisphère et les relations des éléments orbitaux de la Terre. De cela il résulte que l'Europe Centrale avec le terrain des Alpes est le mesureur des changements du climat du Quaternaire, dont on peut appliquer le système de division sans aucune réserve théorique, selon l'exemple du tableau, non seulement pour faire la division des séries pleistocènes de l'Eurasie, mais aussi de notre hémisphère entière.

Les chercheurs ont souvent argumenté contre le système alpin en évoquant que les effets des glaciations alpines ne sont pas reconnaissables en Hongrie et ainsi la nomenclature alpine ne peut pas servir pour la division de nos séries de couches [10]. Quant à l'inefficacité nous pouvons confirmer cette constatation. L'effet alpin n'a prévalu en Hongrie que dans la partie ouest, dans une zone étroite. Mais dans ce cas il ne s'agit pas d'effets, mais de ce que dans les Alpes, et en général en Europe Centrale, les changements du climat du Quaternaire — changements de caractère général et synchrones — se reflètent d'une façon complète. Sous ce rapport le système alpin a donc un avantage sur tous les autres.

Un certain nombre de chercheurs a élevé des objections contre la nomenclature alpine en lui reprochant son caractère local, mais à ce point de vue l'on pourrait d'avantage objecter contre l'emploi du Jura suisse ou du Bassin aquitainien comme donneur de nom, parce que les phénomènes de l'hydrosphère sont beaucoup moins étendues et dynamiques que ceux de l'atmosphère.

Sur la base de la concordance de la division du Pleistocène, obtenue par des chemins différents et indépendants, la nomenclature orientale, de caractère local et d'un emploi difficile est remplacée par la nomenclature alpine et ainsi les travaux de grande importance de MOSKVITINE mènent à la diminution de la confusion en matière de nomenclature.

RÉSUMÉ

L'auteur a comparé la division du Pleistocène de l'Europe Centrale, élaborée par lui, avec la division récente de A. I. Moskvitine concernant le Pleistocène de l'Europe Orientale et, sur la base de l'accord dans les grandes lignes des deux systèmes il en a établi la parallélisation. Par cela il est arrivé à éclaircir les relations des événements du Pleistocène de l'Europe Orientale avec celles de l'Europe Centrale et ainsi la voie a été ouverte pour appliquer à l'Europe Orientale le système alpin, qui est le système de division le plus détaillé. Ainsi l'identité de l'ordre des changements du climat du Quaternaire s'est grandement justifiée, ce qui forme aussi la base de la parallélisation. Quoique des facteurs géographiques aient modifié le caractère de l'évolution et du climat des deux territoires par l'augmentation de continentalité vers l'Est, cela n'a pas obscurci ni influencé l'ordre des changements du climat, identique en Europe Centrale et Orientale.

BIBLIOGRAPHIE

1. PAVLOV, A. P. : Histoire géologique du continent européen [О геологической истории европейского континента] Compte rendu de l'Univ. de Moscou pour l'année 1913 Moscou 1914.
2. LASKAREV, V. D. : Revue des sédiments quaternaires de Novorossia. [Обзор четвертичных отложений Новороссии] Odessa 1919.
3. MIRTCHINK, G. F. : Histoire quaternaire de la plaine de la part européenne de l'URSS [Из четвертичной истории равнины европейской части СССР] Geol. Vestnik, 5, 4—5 1927.
4. MIRTCHINK, G. F. : Conditions géologiques de l'occurrence des sédiments de l'interstadiale du Riss-Würm près du village Novie Nemikari. [Геол. условия нахождения рисс-вюрмских отложений близ д. Новые Немыкары] Bull. Soc. Nat. de Moscou section géol. 13, 1935.
5. GERASSIMOV, I. P.—MARKOV, K. K. : La période glaciaire sur le territoire de l'URSS. [Ледниковый период на территории СССР] Travaux Inst. géogr. Ac. Sci. URSS 33, 1939.
6. MOSKVITINE, A. I. : Schème stratigraphique du Quaternaire en URSS. [Стратиграфическая схема четвертичного периода в СССР] Bull. Ac. Sci., sér. géol. 3, 1954.
7. FLEROV, K. K. : Le développement du faune des mammales quaternaires sur l'hémisphère boreal. [Основные черты формирования фауны млекопитающих четвертичного периода в северном полушарии] Bull. de la Commiss. d'Etude du Quaternaire. 12, 1955.
8. KRIVÁN, P. : La division climatologique du Pleistocène en Europe centrale et le profil de loess de Paks. Annales de l'Inst. Géol. de Hongrie. Vol. 43, fasc. 3, Budapest, 1955.
9. KRIVÁN, P. : Die klimatische Gliederung des Mitteleuropäischen Pleistozäns. Acta Geologica, T. III, fasc. 4, Budapest, 1955.
10. СМЕГНУ, J. : Les problèmes stratigraphiques du Pliocène et du Pleistocène de nos bassins. Compte rendu de l'année 1951, Inst. géol. de Hongrie, Budapest, 1953.

СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ПЛЕЙСТОЦЕНОМ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЕВРОПЫ И ПЛЕЙСТОЦЕНОМ ВОСТОЧНОЙ ЕВРОПЫ

П. КРИВАН

Резюме

Автор сравнил разработанное им расчленение плейстоцена Центральной Европы с разделением восточноевропейского плейстоцена, опубликованным в последнее время А. И. Москвитиним и на основании совпадения в общих чертах двух систем установил их параллельность. Благодаря этому ему удалось установить соотношения между плейстоценовыми событиями Восточной Европы и таковыми Центральной Европы, и, таким образом, создалась возможность применения к Восточной Европе альпийской системы, представляющей собой наиболее подробную систему подразделения. Идентичность последовательности четвертичных климатических изменений таким образом в значительной мере подтверждена, что при проведении параллелизации также служит основанием. Хотя географические факторы путем повышения континентальности к востоку изменили характер эволюции и климата двух территорий, это не могло ни затемнить, ни оказать влияние на последовательность изменений климата являющуюся идентичной в Центральной и Восточной Европе.

ЭОЛОВЕ ОСАДКООБРАЗОВАНИЕ

Л. МОЛЬДВАИ

ВЕНГЕРСКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ, БУДАПЕШТ

Целью данной статьи является дополнить теорию эолового осадкообразования новыми результатами. Статья, тесно связанная с вопросами исследования лёсса в Венгрии, суммирует результаты проведенных с 1951 г. исследований.

Венгерская литература, трактующая эоловые образования, в течение указанных лет занимается вопросами стратиграфической роли и происхождения лёсса. По мнению П. Кривана [3, 14], слои лёсса, появляющиеся в лёссовых толщах и отделенные полосами суглинка, представляют самостоятельные периоды и соответствуют залегающим в сыпучем песку лёссовым слоям возвышенности между Дунаем и Тисой. Образование лёсса по его мнению произошло в иных периодах, чем образование сыпучего песка, условия образования одного из них исключают условия образования другого. Лёссовое вещество по его соображениям привнесено издалека, из территорий, располагающихся за пределами венгерского бассейна, в то время как сыпучий песок имеет местное происхождение.

Мнение Л. Кадара противоположно этому. По его мнению лёсс представляет собой фацию сыпучего песка и оба образования возникли одновременно из местных материалов [17, 18].

Исследование этого вопроса в данной статье основывается на изучении законов осадкообразования. Стараемся установить, какие взаимные отношения обнаруживаются в образовании двух осадков — сыпучего песка и сыпучей пыли. Рассматривается вопрос о том, можно ли вывести с цифровой точностью гранулометрический состав песчаного лёсса из гранулометрического состава песка, считающегося материнским осадком. Если это не оказывается возможным, то о связанности возникновения говорить нельзя, песчаный лёсс не может являться фацией изученного материнского осадка.

Однако до такой степени достоверное доказательство возможно лишь в том случае, если особенности среды осадкообразования до подробностей устанавливаются и механизм осадкообразования четко вскрывается. В данной статье стараемся выяснить этот процесс и оценить его с методологической точки зрения. Исходной точкой является изучение скорости осаждения

и особенности взвешивания отдельных зерен, а затем переходим к исследованию условий формирования ассоциации зерен.

* *

*

Согласно исследованиям Кёльбля [1] осаждающиеся в воздухе зерна различных размеров, спускаясь вниз по порядку величины, до диаметра зерен 0,05 мм показывают пропорционально уменьшающиеся скорости осаждения, в то время как ниже этой величины падение непропорционально замедляется. Результатом этого явления является то, что для взвешивания зерен меньше 0,05 мм требуется непропорционально меньше движение воздуха, чем для более крупных зерен, что свидетельствует о небольшой склонности зерен порядка пыли к осаждению, т. е. об их большой склонности к взвешиванию.

В нижеследующей таблице приведены диаметры отдельных зерен, а также их скорости осаждения, отчасти на основании новых измерений, проведенных автором:

Диаметр, мм	Скорость осаждения, см/сек.
0,01	2,8
0,02	5,5
0,05	16
0,06	50
0,1	167
0,2	250
2,0	500

Данные о зернах диаметром свыше 0,06 мм были взяты из работы Кёльбля, а скорости осаждения зерен меньше 0,06 мм были экспериментально определены мною. Эксперимент был проведен следующим образом.

При помощи метода отмучивания Аттерберга были обособлены группы зерен размерами 0,005—0,01, 0,01—0,02 и 0,02—0,05 мм. После осушивания зерна были осажжены в 1 м-овую трубу, заканчивающуюся внизу в стеклянном цилиндре. Осаждение было проведено таким образом, что весьма незначительное количество материала я расстирал на бумажном листе и этим листом я заделал верхний, открытый конец трубы. Затем одним тычком я посыпал зерна в трубу. При надлежащем освещении стеклянного цилиндра я проверял и непосредственно измерил скорость падения зерен.

В пределах каждой группы я учитывал прибывающую в виде облака первую группу, а также протягивающуюся за ней в виде шлейфа более тон-

кую фракцию. Таким образом на основании данных и прибывших первыми и последними зернами оценка скорости промежуточных зерен также представлялась возможной. Здесь уже бросается в глаза, что между скоростями осаждения зерен размерами от 0,05 до 0,02 мм существенной разницы нет, а повышение склонности к взвешиванию обнаруживается ниже 0,02, а особенно ниже 0,01 мм (рис. 1).

Измерения были контролированы и другими способами. Я посыпал материал в открытую бумажную трубу длиной в 1 м и после выдержки 3, 4, 5, 10 или 20 сек. положил под трубу черную бумагу. Размеры осадившихся на бумагу зерен были измерены под микроскопом.

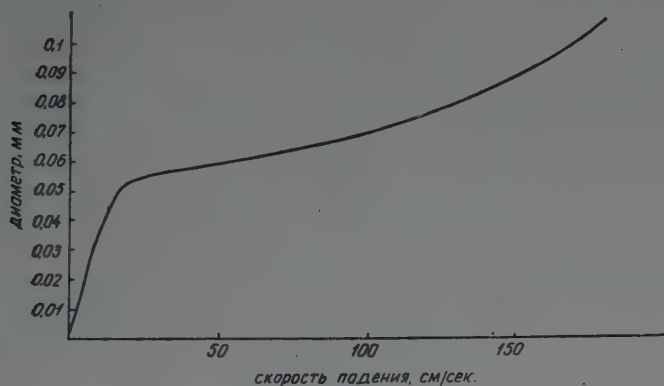


Рис. 1

Рис. 2 информирует об изменениях скорости падения от 0 до 2 мм.

Относительное изменение скорости осаждения становится еще более наглядным, если скорость падения более мелких зерен делается на скорость падения зерен, размеры которых превышают их размеры на сотую долю единицы. Напр., скорость падения зерна 0,05 мм равняется 16 см/сек., а такова зерна 0,06 мм — 50 см/сек.; $\frac{50}{16} = 3,1$, значит зерно 0,05 мм 3,1 раза лучше транспортируемо, чем зерно 0,06 мм. Эта же величина в случае зерна 0,06 равняется 2 (зерно 0,06 мм транспортируемо в два раза лучше, чем зерно 0,07 мм), а в случае зерна 0,04 мм — примерно 1,4. Соответствующие величины изображены на рис. 3.

Лимиты следовало выбирать в порядке, возрастающем по 0,01 мм, так как измерить скорости падения зерен меньше 0,01 мм имеющимися в настоящее время способами невозможно. Поэтому не можем изображать кратности величин меньше 0,01 мм, но их отношения принципиально определимы; скорости падения приближающихся к точке нуля зерен приближаются к бесконечно малым величинам и в точке нуля достигают нулевой величины.

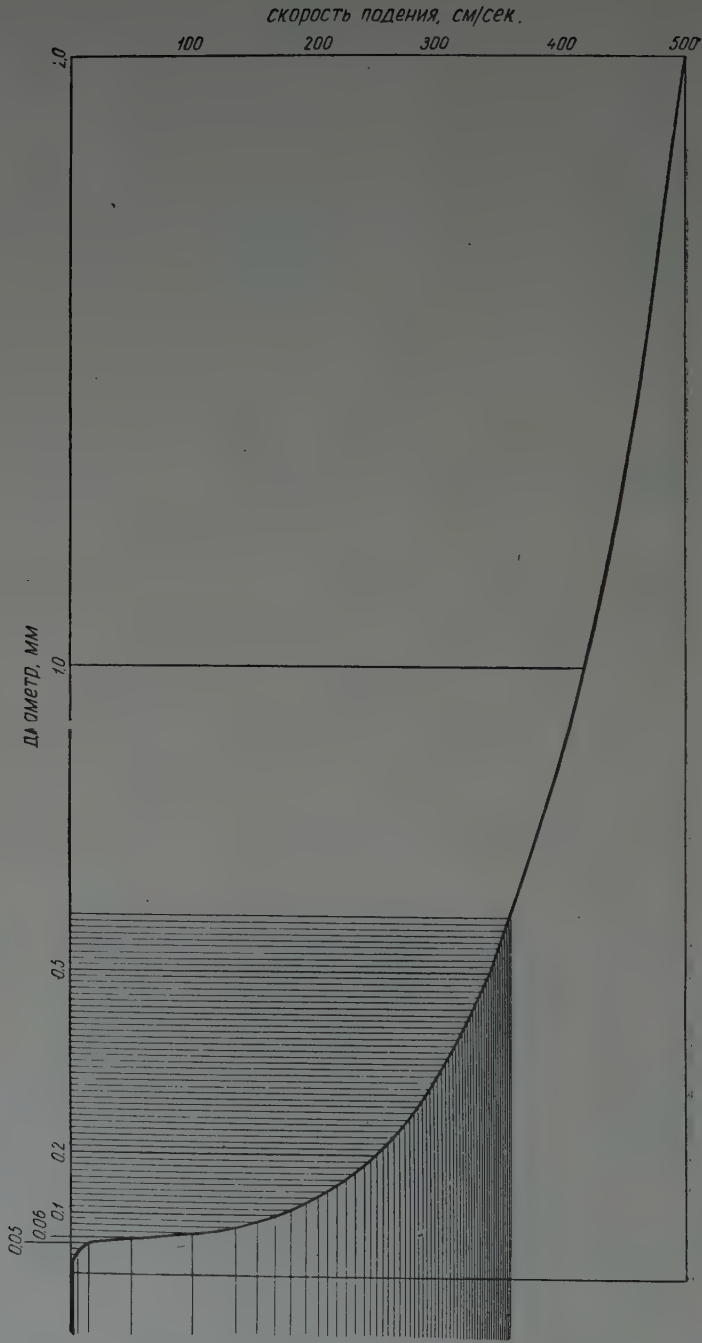


Рис. 2

Возникающее при этом частное таким образом является бесконечным. Соответственно этому начиная с размера 0,01 мм кривая параллельна вертикальной оси.

В направлении возрастающих диаметров зерен кратность приближается к линии величины 1 и почти параллельна с ней. Однако величину 1 она достигает на весьма значительном расстоянии, при диаметре 2 мм, где скорость падения возрастает до скорости свободного падения.

Появляющийся у диаметра 0,05 мм пик отделяет хорошо и плохо взвешенные в безусловном смысле зерна. (Зерна размерами от 0,00 до 0,05 мм ежесекундно падают не больше 16 см, а зерна больше 0,06 мм — не меньше 50 см.) Приведенный рисунок информирует и о том, что около 0,05 мм и

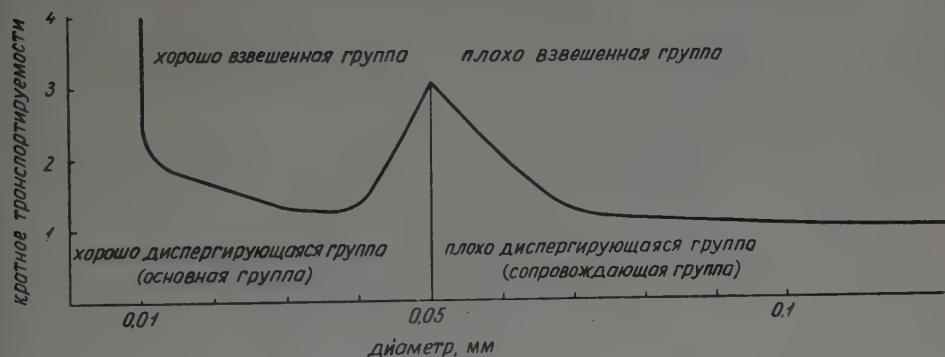


Рис. 3

ниже диаметра 0,02 мм даже незначительное изменение диаметра влечет за собой непропорционально возросшее изменение скорости.

Поведение двух групп характерно и с другой точки зрения. Благодаря их суспендируемости хорошо взвешенные частицы легко, а плохо взвешенные значительно труднее диспергируются. *Перемещение непременно влечет за собой дисперсию.* Однако перемещающее течение никогда не является равномерным и его интенсивность изменяется в неравной мере и в неоднородном ритме. Соответственно этому диспергируемость среды тоже изменчива: результатом ритмического унижения диспергируемости в первую очередь является ритмическое отсыпание частиц с значительной скоростью падения и в то же время ритмическое осаждение части частиц. В связи с указанным явлением с вниманием можно следить за развитием гранулометрического состава как осаждающегося, так и взвешенного и в дальнейшем вещества.

Необходимо придать значение и тому явлению, что величины кратностей хорошо взвешенных зерен от 0,02 до 0,05 мм являются меньшими. Это значит, что зерна с уменьшающимся на единицу диаметром в ходе оса-

ждения следуют одно за другим с меньшим запозданием; именно поэтому даже после формирования условий осаждения они остаются вместе и образуют *трудно разлагаемую* группу. Нижняя граница этой группы, равняющаяся 0,02 мм, странным образом совпадает с нижним лимитом преобладающего размера зерен сыпучей пыли и лёсса. Однако нижнее разграничение в натуре вызывается не этим явлением, а наследственной от выдутой

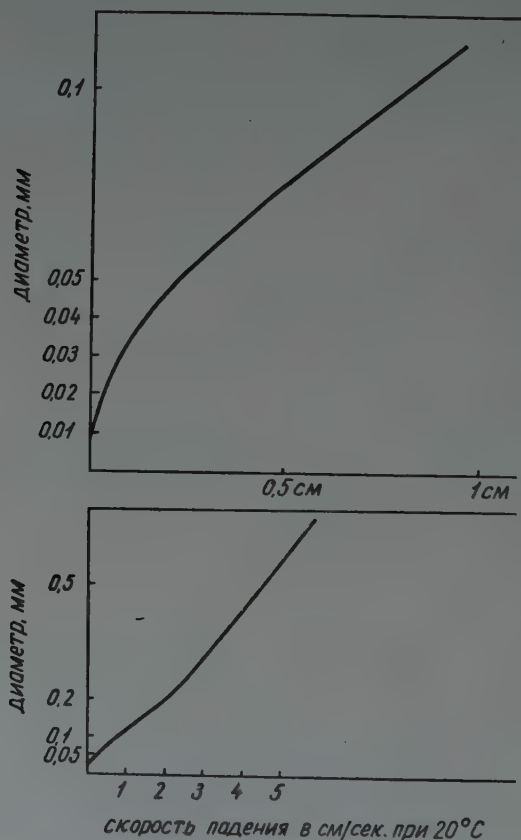


Рис. 4

пыли особенностью гранулометрического состава. В противоположность этому, верхнее, 0,05 мм-ое отграничение основывается исключительно на изложенном аэродинамическом явлении, т. е. на возрастании склонности к взвешиванию. Ниже диаметра 0,02 мм обнаруживается повышенная склонность к взвешиванию, что на накапливании, в виде усиленной дифференциации, также сказывается.

На основании их положения в течение перемещения зерна диаметры меньше 0,05 мм называются *основной группой*, а зерна больших размеров — *сопровождающей группой*.

По данным Кёльбля подобные величины в воде появляются около 0,02 мм. Однако при расчете величин обнаруживается, что там имеем дело с изменением иного характера.

По проведенным исследованиям на кривых перемещения осаждающихся в воде зерен промежуточных пиков, т. е. сравнимого с величиной 0,05 мм лимита нет. Параллель Кёльбля между поведением перемещенного в воздухе зерна 0,05 мм и водяного зерна 0,02 состоятельна только в том, что быстрое замедление зерен в воде начинается примерно при 0,02 мм (рис. 4). Однако резко отделимых хорошо и плохо взвешенных групп нет,

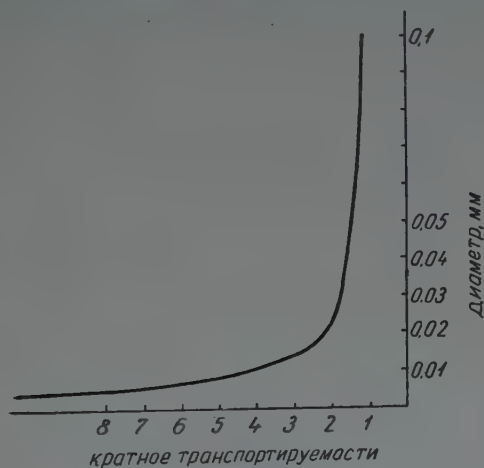


Рис. 5

замедление ниже 0,02 мм возрастает таким же образом, как и ниже 0,05 мм. Кратности приведены на рис. 5.

Указанное явление характерно сказывается на осадкообразовании. Если бы при 0,05 мм в воде также появилось быстрое улучшение, а затем соответствующий регресс перемещаемости, то осадки, гранулометрический состав которых идентичен с составом лёсса и которые преобладающей частью содержат зерна 0,02—0,05 мм, в поймах рек оказались бы такими же обыкновенными образованиями, как на суше. Известны также осадки такого же гранулометрического состава, образовавшиеся в воде, в больших массах особенно в морской воде. Однако их возникновение возможно лишь в чрезвычайной регулируемой, равномерно движущейся воде. Сортирование в воде является следствием не различий скорости осаднения, а равномерной деятельности перемещающего и отлагающего механизма.

Таким образом одна из наиболее характерных своеобразностей воды, как осадкообразующей среды, заключается в том, что ее транспортная способность возрастает в направлении более тонких зерен, в виде равномерной дуги.

Кривая падения одновременно является и кривой сопротивления среды. В воздухе, около 0,05 мм повышение диаметра, т. е. массы влечет за собой значительное повышение ускорения потому, что *в противоположность возрастающему воздействию силы, сопротивление среды на данной точке непропорционально уменьшается* (рис. 6). Возрастание массы от 0,05 до 0,06 мм для круглого счета равно 70%, в то время как процентное ускорение падения, т. е. уменьшение сопротивления среды — 210%.

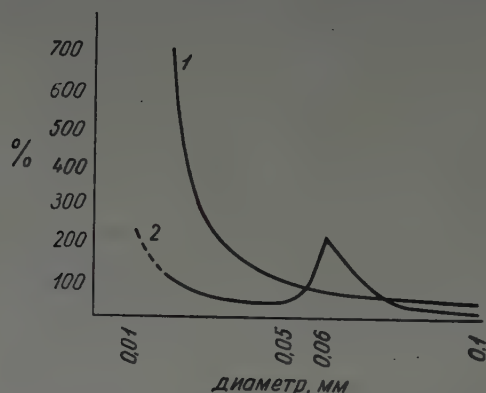


Рис. 6. 1. Кривая относительного возрастания массы; 2. Кривая относительного уменьшения сопротивления среды (относительное ускорение падения).

Относительно других зерен пропорции сформируются следующим образом:

Возрастание диаметра, мм	Возрастание массы, %	Ускорение падения, т. е. уменьшение сопротивления среды (%)
0,01—0,02	700	90
0,02—0,03	237	51
0,03—0,04	137	39
0,04—0,05	95	39
0,05—0,06	70	210
0,06—0,07	60	96
0,07—0,08	50	29
0,08—0,09	43	18
0,09—0,1	37	12

Подобная кривая сопротивления получается и в том случае, когда вместо диаметра повышается удельный вес зерен. В конечном итоге в обоих случаях повышается *движущая сила*, так как величина сопротивления

зависит от величины движущей силы. В данном случае движущей силой является сила тяжести, т. е. тяготение. Из сказанного следует, что в том случае, если бы тяготение Земли при идентичной плотности воздуха было вдвое больше настоящего, то лимит также передвинулся бы в направлении в половину меньшей массы, т. е. диаметра 0,04 мм. Верхняя предельная величина сортированности образующегося лёсса вместо 0,05 мм была бы равна 0,04 мм. Если бы тяготение возрастало на десятикратное, эта же величина равнялась бы 0,023 мм, а при его уменьшении на десятую часть — 0,11 мм. Таким образом при тяготении, десятикратно превышающем настоящее, имея в виду, что выдутие пыли произошло из материала, содержащего небольшое количество выдуемых, несвязанных зерен размером 0,01—0,02 мм, масса образовавшегося в плейстоценовое время лёсса была бы значительно меньше известной, так как фракция 0,02—0,05 мм, образующая главную массу лёсса, вследствие своей плохой суспендируемости осталась бы в сыпучем песку. С другой стороны, если тяготение было бы десять раз меньше настоящего, масса лёсса была бы значительно больше известной.

(Расчет не является совсем точным, так как при изменении массы не были учтены изменения объема. Вследствие возрастания поверхности величина сопротивления повышается, а в обратном случае — уменьшается. Таким образом вычисленные величины в направлении большего диаметра в меньшей мере, а в направлении меньшего диаметра — в большей мере отодвигаются. Определение этого воздействия представлялось бы возможным только в том случае, если сравнивать скорости падения зерен идентичного диаметра, но различного удельного веса. Таким образом кривая, изображенная на рис. 6, в сущности представляет собой кривую сопротивления, результирующую из изменений массы и диаметра, и она не полностью идентична с кривой, результирующей из изменений удельного веса.)

Ту точку сопротивления среды, в которой возрастание массы или силы влечет за собой скачкообразное повышение скорости падения, следует считать физическим показателем среды.

Скорость осаждения, измеренная в неподвижном воздухе, ориентирует о величине движения воздуха, необходимого для взвешивания зерна. Эта величина может быть идентичной с величиной движения воздуха, необходимого для взвешивания. Предполагая, что в оси пути падения воздух закономерно направляется вверх и что скорость воздушного потока в точности равна скорости осаждения зерна, зерно в силу необходимости не осаждается, а взвешено. Из этого следует, что взвешенное тело также находится в постоянном движении, в постоянном падении, а — в случае взвешивания идентичной высоты — именно в таком же падении, как в неподвижном воздухе, только положение зерна по отношению земной поверхности не изменяется, так как толкающим действием газовых молекул, текущих против направления падения, оно держится на идентичной высоте.

Толкающее действие молекул формирует постоянную скорость осаждения и в течение седиментации; осаждающееся зерно наталкивается на многочисленные молекулы, однако благодаря крупности своей массы оно принуждает попадающие в его путь тела к уклонению; хотя молекулы быстро уступают дорогу зерну, вследствие своей инертности затормаживают его движение. Толчок («трение») молекул после достижения известной скорости падения становится настолько сильным, что осаждающееся зерно может продолжать свой путь только с равномерной скоростью.

Если воздух поднимается со скоростью меньше скорости осаждения, толчков молекул нехватает для того, чтобы зерно могло витать на той же высоте, и поэтому оно медленно, с равномерной скоростью начинает опускаться. Независимо от этого, возникающее между газовой молекулой и зерном отталкивание остается таким же, как при неподвижном взвешивании, однако это происходит из-за движения обоих элементов. Значение течения, соответствующее скорости осаждения, одновременно соответствует и предельному значению силы ускорения, необходимой для привода в движение зерна; меньшая сила не может приводить его в движение, а большая этого сила уже поднимает его.

Если скорость течения больше скорости осаждения, требуется меньшей силы отталкивания, так как зерно начинает двигаться в соответствующем течении направлении и представляет также кинетическую энергию. Чем сильнее поднимание, тем меньше отталкивание. Можно представить себе также скорость подъема, при которой отталкивание почти полностью прекращается и скорость подъема зерна почти достигает скорости подъема молекул. Это, в первую очередь, представляется возможным при очень тонкозернистых материалах или при весьма высокой скорости.

Степень отталкивания таким образом не является равномерной, но таким же образом не равномерна и степень относительно смещения молекул и зерен. Вследствие ускоренного движения в начале осаждения отталкивание и скорость с нуля повышаются до некоторой постоянной величины и с того момента остаются постоянными, хотя на зерно и впоследствии воздействует равномерно ускоряющаяся сила. Во время осаждения отталкивание происходит лишь из движения зерна, во время опускающегося взвешивания — из движений зерна и молекул, а во время взвешивания на той же высоте — из движений молекул, но его значение является постоянным.

При поднимающемся взвешивании отталкивание уменьшается, смещение между зерном и молекулами тоже является меньшим, но оно происходит исключительно из движения молекул. Независимо от этого, поднимающееся зерно по сравнению с молекулами также постоянно спускается. Поднимающиеся зерна отмечают не скорость подъема газовых молекул, а скорость, результирующую из скорости подъема молекул и из скорости

падения зерен. Во всяком случае, воздух всегда поднимается с большей скоростью, чем взвешенное в нем тело.

Вышеприведенные изложения, занимающиеся взвешиванием, относятся к ограниченным и сам по себе специфическим условиям вертикального течения. Таким образом возникает вопрос, почему способен горизонтально продвигающийся ветер к выдувке и перемещению материала. Этот вопрос известен и может основаться на вихревом движении. Если бы циркулирующие молекулы двигались исключительно в боковых направлениях, лишь безмерно сильное течение могло бы воспрепятствовать осаждению попавших в воздух зерен.

Воздействие течения, поднимающегося под углом меньше 90° , а также характер результирующего смещения можно определить путем построений (рис. 7). Например, для взвешивания зерна $0,05$ мм необходимо течение со

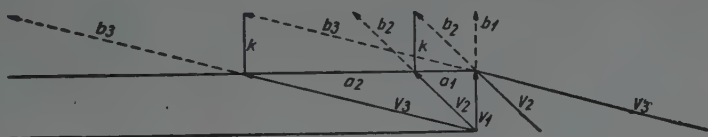


Рис. 7

скоростью подъема 16 см/сек. в вертикальном направлении (v_1). Если угол течения падает до 45° , то скорость должна повышаться до $22,6$ см/сек. для того, чтобы зерно осталось на той же высоте, причем оно должно проходить также 16 см-овый горизонтальный путь (a_1). Значение смещения между прямыми путями зерен и прямыми циркулирующих молекул равно $22,6$ см (b_2). Однако это смещение не однозначно со смещением между молекулами и зерном, как это бывает в случае перпендикулярного движения (b_1), так как зерно, именно вследствие горизонтального движения, следует молекулам. Чем положе угол течения, тем большая скорость необходима для взвешивания (v_2, v_3), но смещение между молекулами и зерном не нарастает (k). Из рисунка выявляется, что в горизонтальном направлении течения требуется весьма высокая скорость для того, чтобы зерно не могло осаждаться и что в данном случае направления течения и пути совпадают и скорости двух элементов также идентичны.

Если угол течения меньше 90° и его скорость больше необходимой для взвешивания величины, зерно всегда поднимается по пути, немного более пологом, чем направление течения (линия с на рис. 8). Угол подъема лишь при бесконечно высокой скорости или в связи с очень мелкими зернами совпадает с углом течения.

Если скорость при идентичном угле течения меньше, зерно осаждается по косому пути (линия d). Этот путь тем больше приближается к вертикаль-

ному направлению, чем ниже скорость. Пути подъема или падения могут совпадать и при различном угле течения, если скорость изменяется соответственно этому (см. точки пересечения линий c и d).

На рис. 9 изображаются пути зерен *различных диаметров* при идентичных условиях течения. Течение поднимается под углом 45° при ско-

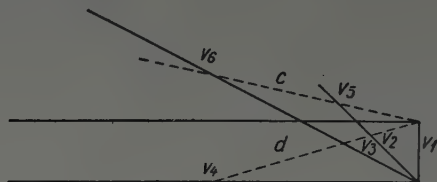


Рис. 8

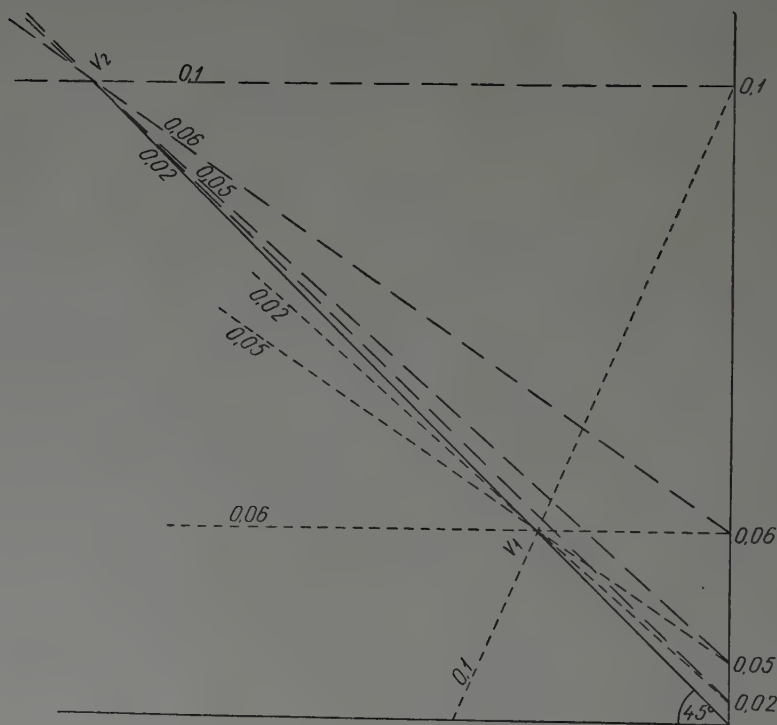


Рис. 9

ростях v_1 и v_2 . В случае скорости v_1 зерно 0,06 мм продвигается горизонтально, зерна 0,05 и 0,02 мм поднимаются, а зерно размером 0,1 мм круто спускается. Если скорость течения повышается до v_2 , то за исключением горизонтально продвигающегося зерна 0,1 мм все зерна начинают подниматься.

Ввиду того, что в природе наряду с скоростью течения непрерывно изменяется и его направление, во время транспортировки сформируются сложные пути. Однако сущность дела заключается в том, что вихревое движение может выполнить свою поднимающую роль только в том случае, если оно достигает скорости движения, соответствующей данному углу течения. Однако постоянную транспортировку можно представить себе лишь в том случае, если это воздействие является постоянным или если оно постоянно и с надлежащей частотой заново возникает. Определить скорость продвижения, при которой подъемное воздействие такой величины возникает, а также соотношения между повышением скорости ветра и повышением подъемного воздействия можно лишь на основании опытных данных. Из проведенных измерений известно, что взвешенные системы, содержащие наряду с пылью также зерна диаметром 0,1—0,2 мм, были перенесены на очень значительные расстояния ветром, продвигающимся со скоростями 15—20 м/мин.

Согласно формуле Стокса зависимость необходимой для катания зерна силы ускорения от диаметра зерна можно выразить следующим образом :

P (сила) = $6 \pi \times$ константа плотности \times радиус \times скорость ветра.

Эта сила по Стоксу не может приводить в движение зерна песка, радиусы которых больше данного радиуса, но она уже поднимает более мелкие зерна. Однако формула Стокса не учитывает критическую точку сопротивления среды и не объясняет связь между скоростью ветра и подъемной силой. Учитывая, что катанье шарообразного, едва или совсем не трущегося тела требует значительно меньшей силы, чем его подъем, выявляется, что катанье тела исполняется даже силой, представляющей собой только часть силы, поднимающей тело. Проводя параллель между подъемом и катаньем, следует установить лишь условия, появляющиеся во время подъема в воздухе. Однако в этом случае едва можно говорить о трении, появляющемся в направлении движения; трение, появляющееся между газовыми молекулами и зерном, в отношении зерна является не тормозящей, а движущей силой.

Значение катающей зерно силы таким образом является предельной величиной, в крайнем случае с точки зрения катанья. Однако от этой величины еще далеко располагается предельная величина силы, необходимой для поднимания зерна. При этом указанные две силы можно сравнить только в том случае, если обе имеют то же направление, т. е. действуют в смысле подъема.

На практике можно говорить только о том, при какой скорости ветра появляется настолько сильное движение молекул поднимающего направления, что оно влечет за собой смещение и подъем зерна. Имея в виду, что катанье в действительности является двиганием, преодолевающим значи-

тельно большее трение, две предельные величины на практике могут приближаться одна к другой, достигнуть и даже переступить одна другую (напр., смещение зерна требует большей скорости ветра, чем его поднимание). Однако эти условия не предоставляют основу для формулообразного выражения.

Таким образом на основании скорости осаждения можно положить между поведением частиц различной величины, как только придет очередь транспортировки и осаждения, в первую очередь на основании лимита 0,05 мм. Осадки смешанного гранулометрического состава вначале выдуты обособляются на взвешенную, подвижную группу, наталкивающуюся при осаждении на большое сопротивление, и на связанную с местностью, вообще катанную группу.

Проследивая пути двух групп и изменения состояния осадкообразующей среды по одной элементарной фазе осадкообразования, можно прийти к следующим заключениям.

Для катанной группы характерно, что она движется в плоскости местности, представляет кинетическую энергию и что между совершенным путем и транспортной силой создается непосредственная связь; вследствие трения она всегда вынуждена остановиться на том месте, где действие энергии прекращается. Таким образом при знании транспортной энергии совершенный путь определим.

В противоположность этому взвешенная группа поднимается с поверхности Земли и представляет не только кинетическую, но и потенциальную энергию. Наличие этих двух составляющих одновременно указывает также на то, что транспортировка взвешенной группы не может одновременно происходить в той же зоне, где она осаждается. Между совершенным путем и действием транспортной силы непосредственной связи нет, процесс ее движения заканчивается не на том месте, где транспортировка прекращается, но там, где потенциальная энергия, результирующая из факта транспортировки, расходится. Однако там, где имеется потенциальная энергия, имеется и численно выражимая разница высоты, обозначающая в данном случае высоту, достигшую взвешенной группой во время транспортировки. При прекращении течения эта величина соответствует мощности воздушного слоя, называемого *зоной осаждения*.

Значение формирования зоны осаждения выступает особенно в связи с зернами хорошей суспендируемости. После быстрого осаждения крупных зерен осаждение пылинок осуществляется даже в неподвижном воздухе с значительным, по крайней мере тройным, а ниже 0,02 мм — 17-кратным запозданием, результатом чего является образование пыленосных и беспыльных зон транспортирующей среды.

Таким образом процесс движения взвешенной группы существенно отличается от процесса движения катанной группы, ее перемещение всегда

происходит в более высокой воздушной зоне, располагающейся над местностью, в то время как под указанной зоной располагается зона осаждения. Сказанное иллюстрируется на рис. 10.

Само собой разумеется, что приведенная схема обозначает не исчислимый путь транспортирующего ветра или упрощение атмосферных процессов, а элементарные следствия перемещения. Сформирующуюся в натуре картину определяют процессы, происходящие в атмосфере, но основные условия не изменяются ими. Сформирование зоны осаждения, от наименьшего образования местного значения до образования континентальных размеров, является наиболее важным условием накопления пыли. Однако это условие может осуществляться при различных атмосферных условиях.

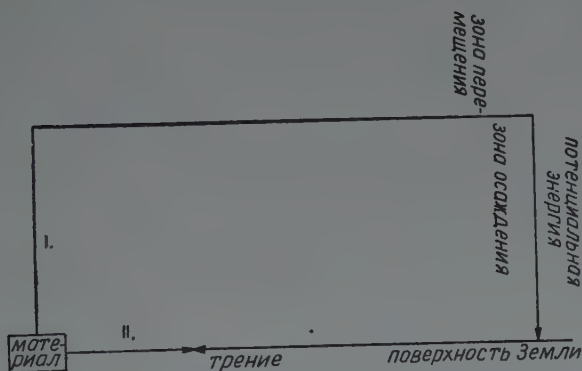


Рис. 13. 1. Путь взвешенной группы, 2. путь катанной группы

Ж. Р о н а [12] на основании падений пыли 1896 и 1901 гг. уже осветил два основных типа атмосферных условий. По его мнению падение пыли в 1896 г., материал которого предположительно происходил из Делиблатской песчаной пустыни, было вызвано бурей, названной «кошшава». Пыль была уношена выдующим ветром и впоследствии отложена им главным образом на территории Трансданубии. Таким образом в данном случае, хотя в метеорологическом понимании имеем дело с рамками одной единственной системы, в седиментационном смысле в пределах этих рамок следует иметь в виду формирование подчиненных одна другой зон, размеры и характер которых были определены мощностью выдутия, силой и направлением течения и т. д.*

* Взвешенная масса пыли во время между выдутием и осаждением в каждом случае должна оставить за и под собой воздушную зону, не содержащую пыль. Это в силу необходимости следует из того, что при ослаблении течения выдутие пыли прекращается и промежуточное воздушное пространство в крайнем случае наполняется быстро осаждающимися зернами $> 0,05$ мм. Таким образом возникает резко отграниченная, изолированная масса пыли в виде включения, полностью потерявшая свои связи с поверхностью Земли.

Материал падения пыли 1901 г., происходящей из Сахары, по мнению Рона участвовал в перемещении материала только вначале. Поднятая на значительную высоту пыль впоследствии была перенесена циркулирующей на значительной высоте ветровой системой, сформировавшейся независимо от предыдущей. Совершенный зернами путь в данном случае такой же, как и в предыдущем случае, но зоны перемещения и осаждения в метеорологическом смысле отграничимы и граница указанных зон совпадает с границей самостоятельных ветровых систем.

Ввиду того, что сбег пути взвешивания в обоих случаях идентичен, нет нужды исследовать вопрос о том, господствовали ли во время гляциальных падений пыли первые или последние атмосферные условия; скорей требуется определение отношений, а также наименьших пространственных пределов образования. Самым важным для нас пока является то, что явление формирования зоны осаждения в некоторых случаях может быть подтверждено и путем изучения гранулометрического состава лёсса.

К приведенной характеристике следует еще добавлять, что взвешенный материал, и даже сыпучая пыль, нередко совершившая путь несколько тысяч километров, лишь в редких случаях достигает той совершенной степени сортированности, которой можно было ожидать на основании значительных различий, проявляющихся в скорости осаждения. Ее состав не полностью идентичен с фракцией $< 0,05$ мм, а является неоднородным, так как она включает в себе зерна противоположных качеств и размером больше и меньше $0,05$ мм. Всеобщим явлением является то, что к хорошо суспендируемой фракции $< 0,05$ мм присоединяется значительное количество зерен размером от $0,05$ до $0,1$ мм и нередко небольшое количество зерен диаметром от $0,1$ до $0,5$ мм. Эти зерна, хотя во все больше уменьшающемся количестве до конца сопровождают фракцию диаметром меньше $0,05$ мм, к которым также причисляются взвешенные или сцепляющие частицы тонкости ила и глины.

Нижеприведенная таблица на основании исследования Михальца [9] показывает гранулометрический состав одной из сегедских проб падения пыли 1941 г. (Сегед, крыша-терраса университета).

0,0— 0,005	0,005— 0,001	0,001— 0,002	0,002— 0,005	0,005— 0,01	0,01— 0,02	0,02— 0,05	0,05— 0,1	0,1— 0,2	0,2— 0,5	Ø mm
1,01	2,8	4,03	4,87	6,99	16,0	58,0	3,07	2,33	0,85	вес. %

По данным Ш а ф а р з и к а [10] сыпучая пыль 1901 г., происходившая также из Сахары, преобладающей частью содержала зерна диаметром $0,0013—0,04$ мм, но небольшое количество зерен достигло диаметра $0,067$ мм и в вацхартъанской пробе было найдено одно зерно диаметром $0,11$ мм. Бекке опубликовал таблицу о некоторых пылях, павших в это же время

в Австрии. В таблице приведены преобладающие и максимальные размеры зерен. Эта таблица приводится ниже, вместе с данными Хепке (Бремен), Бараца (Риека) и Шафарзика (Вацхартъян).

Место	Преобладающий диаметр зерен, мм	Максимальный диаметр зерен, мм
Куфштейн	0,001 — 0,03	0,08
Целль-ам-Зе	0,001 — 0,02	0,08
Юденбург	0,001 — 0,03	?
Грейфенбург	0,001 — 0,03	0,13?
Арнольдштейн ...	0,001 — 0,025	0,05
Кирхбах	0,001 — 0,032	0,1
Понтафель	0,001 — 0,03	0,11?
Тарвизио	0,001 — 0,03	0,07
Гориция	0,001 — 0,025	0,075
Хвар, 1901	0,001 — 0,02	0,07
Хвар, 1879	0,001 — 0,03	0,07
Бремен	0,001 —	0,1
Риека	0,001 — 0,051	0,113
Вацхартъян	0,0013 — 0,04	0,11

Эти анализы были выполнены способом подсчета зерен под микроскопом, без вычисления весовых процентов, вследствие чего преобладающий

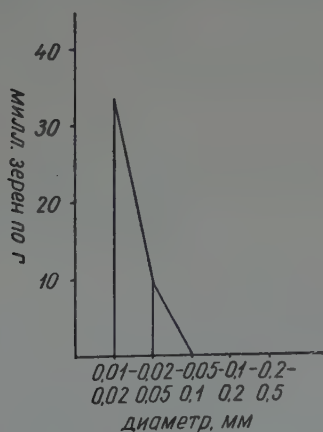


Рис. 11

размер зерен отодвигается в направлении диаметра 0,001 мм, количество зерен в этой провинции является наибольшим. Такое же распределение

получается и в том случае, если значения весовых процентов, полученные при новейших анализах сыпучей пыли, перечисляются на величины количеств зерен. Приведенная ниже таблица, а также рис. 11 показывают пересчитанные значения пыли, павшей в 1941 г. на крышу-террасу Сегедского университета, касающиеся шарообразных зерен среднего диаметра с удельным весом 2,7.

диаметр, мм	весовые проценты	количество зерен
		г
0,2 — 0,5	0,85	140
0,1 — 0,2	2,33	4,884
0,05 — 0,1	3,07	51,510
0,02 — 0,05	58,0	9,570,956
0,01 — 0,02	16,0	33,542,976

Бросается в глаза, что количество зерен диаметром свыше 0,05 мм уменьшается до едва заметной величины. В направлении 0,01 мм оно в то же время быстро возрастает, хотя значение весового процента уменьшается.

Наконец я приведу еще один анализ сыпучей пыли, проведенный на основании современных исследований (Кансас, 1939. Анализ Свейнфорда и Фрея [7]).

0,0— 0,00098	0,00098— 0,00195	0,00195— 0,0039	0,0039— 0,0078	0,0078— 0,0156	0,0156— 0,0312	Ø mm
5,55	2,67	5,31	3,89	5,63	24,41	вес. %

0,0312— 0,0625	0,0625— 0,125	0,125— 0,25	0,25— 0,5	0,5— 1,0	1,0— 2,0	Ø mm
41,85	8,45	1,64	0,38	0,19	0,04	вес. %

Преобладающая часть анализов сыпучей пыли даже в хорошо сортированном и надежно собранном материале выявила наличие частиц > 0,05 мм. В связи с этим возникает вопрос о том, что во время взвешивания в преобладающей части случаев почему не осуществляется совершенная дифференциация.

Основным условием является то, что интенсивность выдувающего течения никогда не может совпадать с предельной величиной, необходимой для обеспечения взвешенного состояния пылинок, а настолько более интен-

сивно, что оно может увлечь за собой зерна диаметром $> 0,1$ мм. Выдутие пыли происходит во время подъема более крупных зерен рыхлого осадка, содержащего также значительно бóльшие зерна. Таким образом, выдутие не производит материал, гранулометрический состав которого хоть примерно идентичен со составом сыпучей пыли. Сортировка осуществляется после продолжительного взвешивания, когда во времена более спокойном воздухе взвешенный материал потеряет часть своих более грубозернистых частиц. Независимо от этого, транспортную способность воздуха можно отнести и к энергии, необходимой для перемещения сравнительно грубозернистых частиц.*

Поэтому взвешенные зерна размерами больше и меньше $0,05$ мм следует рассматривать особыми группами не только потому, что между двумя группами в отношении склонности к осаждению обнаруживается существенное различие даже при их совместном прибытии, а также потому, что именно на основании факта присоединения и постоянной сопровождающей роли более грубых зерен можно предполагать, что частицы $< 0,05$ мм полностью или почти полностью прибывают до места формирования зоны осаждения, следовательно они образуют *неизменную* или *едва меняющуюся* часть взвешенной группы. При интерпретации расстояния транспортировки и места накопления в первую очередь следует учесть эту группу. Поэтому в пределах взвешенной группы, ради различения, группа зерен размером $< 0,05$ мм называется основной группой, а совокупность более крупных зерен — сопровождающей группой.

По данным падения пыли, имевшего место в Венгрии в 1941 г., совершенная сортировка сыпучей пыли, разграничивающаяся только основной группой, также может осуществиться. Это — местное явление, происшедшее на территории осадконакопления после формирования условий осаждения, при более спокойных обстоятельствах. К этому вопросу еще возвращаемся.

Присоединение сопровождающей группы к настоящим пылинкам и ее постоянная сопровождающая роль, таким образом, свидетельствуют о том, что *выдутие является следствием интенсивного течения воздуха*. С другой стороны, они свидетельствуют о том, что энергия, необходимая для перемещения зерен размером меньше $0,05$ мм, всегда или почти всегда имеется в избытке, вследствие чего при формирующихся в натуре условиях в связи

* На основании данных Михальца можно определить количество взвешенного материала, павшего в 1941 г. на внутриквартирную часть г. Сегед.

Общее количество было равно 27 т. Из этого количества:

1,4 ц среднезернистого песка диаметром $0,2-0,5$ мм,

6,2 ц мелкозернистого песка диаметром $0,1-0,2$ мм,

1,4 т тонкозернистого песка диаметром $0,05-0,1$ мм,

24,8 т пыли диаметром $< 0,05$ мм.

Таким образом, количество хорошо взвешенной фракции равнялось 24,8 т, а количество плохо взвешенной группы — 2,2 т.

с зернами $< 0,05$ можно предположить меньшую склонность к осаждению (эквивалент), чем фиксированные измерениями величины, т. е. почти полное прекращение возможности осаждения. Указанное явление обозначает почти совершенное смешивание, соединение взвешенных пылевых частиц с транспортирующей средой. Тонкие зерна впрочем являются более подвижными и при интенсивном перемещении все больше следуют пути циркулирующих молекул (рис. 9).

В связи с этим необходимо выяснить проблему транспортирующей способности движущегося воздуха, а также причину происходящего во времени изменения, выявляющегося в уменьшении количества сопровождающей группы пропорционально со совершенным путем, но не обязательно с возрастанием диаметра. Указанное явление не может быть вызвано постепенно ослабляющимся воздушным течением, так как здесь имеем дело не просто с постепенным утончением зерен, а с постепенным уменьшением количеств более грубозернистых фракций, присутствующих до некоторой степени в неизменных отношениях и с относительным обогащением зерен меньше $0,05$ мм. Поэтому транспортная энергия не полностью соответствует понятию транспортной способности.

Транспортную способность можно определить лишь на основании периодических изменений транспортной деятельности, происходящих во времени и в пространстве. Предполагается, что среди зерен различных размеров при интенсивном перемещении никакая сортировка, т. е. пространственное расчленение невозможно.

Целая взвешенная группа с газовыми молекулами образует дисперсную смесь. Необходимо отметить, что смешивание, в самом деле, никогда не является совершенным и прочным, ведь картина течения, подъемная способность непрерывно изменяются. Однако в связи с перемещением проще говорить о состоянии смеси или равновесия, которое вследствие унижения скорости ветра время от времени разрушается. Более грубые зерна при этом выбывают из смеси, и зерна, располагающиеся в самом низу движущейся воздушной массы, даже из системы. Само собой разумеется, что располагающиеся на самом верху зерна песка одновременно также начинают осаждаться, однако в пределах одного момента все зерна едва могут осаждаться, так как постоянно повторяющееся повышение скорости ветра в пределах системы непрерывно восстанавливает равновесие.

Представить себе описанное выше явление поэтому можно только в том случае, если предполагаем, что перемещающий воздух лишь временами потеряет скорость и подъемную способность, и что зона перемещения в пространстве, и особенно в вертикальном направлении хорошо расчленена. Значит, интервал ослабления воздушного течения в этом случае не превышает время, которое привело бы к внезапному обособлению всех грубозернистых фракций. Из этого следует, что — применяя номенклатуру водной

транспортировки — о низовом характере ветра или по крайней мере о постепенно сформировавшемся низовом характере по пути перемещения говорить нельзя, так как о равномерном ослаблении не может быть и речи. Выпавшее количество песка указывает на то, что транспортная способность воздуха в момент начала осаждения еще не сломлена и что накопление наступает внезапно.

На основании вышесказанного можно прийти к следующим заключениям:

1. Присутствующий в выпавшей пыли песок свидетельствует о том, что взвешенная пыль совершила путь от места выдутия до места осаждения без потери или с незначительной потерей.

2. Это одновременно является доказательством и того, что осаждение основной группы представляет собой первый момент, когда быстрый, коренный, по пути перемещения нигде не возможный поворот условий течения наступил.

3. Осаждение является результатом не совершенного пути, а коренного изменения условий течения.

Распространению выдутой пыли препятствуют внезапные повороты, при отсутствии которых перемещение продолжалось бы и в дальнейшем. Однако состав материала изменяется, утончается и во время перемещения, даже в том случае, если скорость продвижения ветра не понижается и, таким образом, его транспортная способность также не уменьшается. Зависимость осаждения от проеденного пути следует определить и с этой точки зрения и здесь в первую очередь придется сослаться на данные литературы. Например, У д д е н [3] определил расстояние, на котором ветер средней силы может переместить зерна разных размеров. Однако это определение основывается на недоразумениях и лишь с одной единственной точки зрения является последовательным: он сравнил совершившие различные расстояния и разно сортированные пробы пыли и из размера преобладающего зерна сделал вывод о расстоянии транспортировки. Однако говорить о преобладающем зерне и о транспортируемости данного зерна — другое дело. Оценить это явление можно лишь с точки зрения взвешенной системы и беспрерывного развития и определить расстояние транспортируемости одного единственного зерна — вырывая его из своих отношений — нельзя. «Ветер средней силы» во всех своих фазах обладает равной транспортной способностью, вопреки этому он беспрерывно осаждаёт часть более крупных зерен, а другую часть их — беспрерывно перемещает.

Перемещающий воздух можно сравнить со свищевой повозкой, из которой часть материала высыпается. Степень потери зависит от скорости повозки; если воздух продвигается равномерной скоростью, часть зерен — в первую очередь, более грубые зерна — в движущемся на высоте воздухе вследствие изменения подъемной способности время от времени лишается

достаточной подъемной силы и осаждается. Возможность этого при ветрах с большей транспортной способностью меньше, поэтому потеря материала, выпадающая на данное время или на данный участок, также является меньшей. Следовательно количество перемещенного к цели материала также возрастает и сам материал становится более грубозернистым. Таким образом, транспортная способность, приближенно соответствующая силе или скорости ветра, представляет собой величину, выражаемую размером потери материала или же утончением.

Из вышеизложенного следует, что при знании исходного материала расчет изменений гранулометрического состава взвешенного материала становится возможным.

4. Ввиду того, что во время перемещения из совокупности основной и сопровождающей групп в первую очередь могли осаждаться зерна, относящиеся к сопровождающей группе, можно считать законообразным, что из взвешенного материала, совершившего большой путь, возникают только осадки, относящиеся к двум крайним группам, а именно песок и пыль. Говорить о накоплении по сути дела можно из них лишь в связи с пылью. (Это в отдельных случаях относится и к лёссу и сыпучему песку. Говорить о лёссовом песке, как образующем переход образовании, вообще нельзя; нередко он может возникать только из чередующегося отложения пыли и песка и, таким образом, не является продуктом той же или повторяющейся идентичным образом фазы осадкообразования (К р и в а н [14]). К этому спорному вопросу еще возвращаемся, так как он требует освещения и с другой стороны.)

Данные об отдельных падениях пыли дадут возможность вывести и дальнейшие заключения. Выпавшая в 1941 г. пыль с юга к северу постепенно утончилась, основная группа постепенно появилась одна, без сопровождающих зерен; на самом севере, в районе г. Мишкольц, сортировка имела место и в пределах основной группы, результатом которой явилось образование хорошо сортированного осадка, состоящего преобладающей частью из зерен размером 0,01—0,02 мм и дающего совершенную лёссовую кривую. По данным М и х а л ь ц а состав взятой в г. Мишкольц пробы был следующий:

0,0— 0,002	0,002— 0,005	0,005— 0,01	0,01— 0,02	0,02— 0,05	0,05— 0,1	Ø mm
2,68	9,61	24,01	50,77	12,93	—	вес. %

Сыпучую пыль подобного состава упоминают К ё л ь б л ь из Буковины и У д д е н из г. Нью Йорк. Постепенным утончением занимаются также исследователи, описавшие падение пыли 1901 г. Однако падение пыли 1941 г. обратило внимание на особое, до сих пор не наблюдаемое

явление, специфичность которого проявляется в том, что утончение наступило на территории диаметром едва 150 км, т. е. в области накопления.

Михальц отметил места взятия проб пыли на карте и соединил равные средние размеры зерен линиями. Приведенные им данные указывают на то, что средний диаметр зерен от г. Сегед до г. Мишкольца с 0,032 мм унизился до 0,013 мм. Однако уменьшение среднего размера зерен не пропорционально с расстоянием, более тонкие зерна осаждались все дальше. Принимая расстояние между линиями 0,03 и 0,02 равным 1, то расстояние

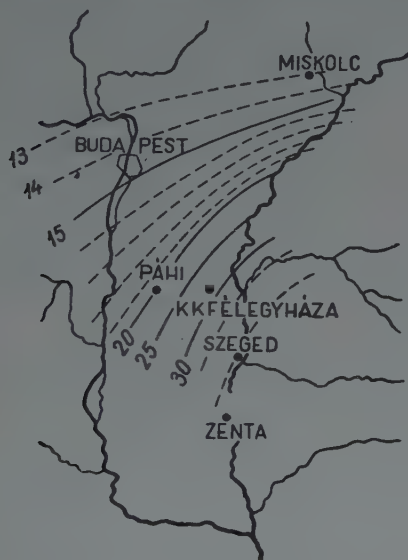


Рис. 12. Пространственное распределение средних размеров зерен в пробах сыпучей пыли, в микронах

между линиями 0,02 и 0,015 будет примерно 2 и до предполагаемого значения 0,01 мм оно возрастает около до 4 (рис. 12).

Указанное явление подтверждает установление, по которому около 0,02 мм склонность зерен к взвешиванию начинает возрастать в повышенной мере. Это объясняется тем, что причиной уменьшения среднего размера зерен является замедление осаждения более мелких зерен. Объяснить непропорциональное возрастание расстояния осаждения в данном случае можно повышенным замедлением скорости осаждения. Не является вероятным, что транспортная способность воздушного течения также повысилась бы, и именно в таком отношении. При данных условиях, наоборот, можно предполагать замедление продвижения воздушной массы. Указанное явление подтверждает и то, что скорость осаждения от 0,02 до 0,05 мм существенно не изменяется, поэтому эта группа трудно сортируется и разлагается.

Приведенный рисунок свидетельствует также о том, что известное количество частиц размером меньше 0,02 мм осаждается все труднее и на

все большем расстоянии; вследствие этого граница области накопления также становится неясным. Таким образом нижнюю границу разновидностей сыпучей пыли и лёсса, определимую с точки зрения сортированности равной 0,02 или 0,01 мм, до некоторой степени можно приписать небольшой склонности к осаждению зерен размером меньше указанных, так как некоторая часть их может рассеяться и вне области накопления преобладающей массы пыли. Значение этого и вероятность рассыпания слишком мало. Необходимо учесть, что во время накопления сформируются фазы покоя, когда самые тонкие частицы почти во всей своей массе принуждены присоединяться к фракции 0,01—0,05 мм и осаждаться вместе с ней. Лучше всего это бросается в глаза, если вместо среднего размера зерен учитываем количество илистой фракции, осаждающейся вместе с фракцией $> 0,02$ мм.

Небольшое количество зерен $< 0,01$ мм прежде всего объясняется тем, что выдутый вначале материал, именно вследствие своего значительного связывающего действия, воспрепятствующего выдутию, также не может содержать значительное количество таких зерен. Силе сцепления необходимо приписать большое значение как с точки зрения выдутия, так и гранулометрического состава образующегося осадка и его превращения в лёсс. Выдутый материал мог обладать лишь небольшой адгезией, что в первую очередь объясняется небольшим количеством илистых и глинистых частиц.

Связанный с производством материала характер нижней границы, располагающейся около 0,01 мм, хорошо доказывается и тем, что количество глинистых частиц в тонкой сыпучей пыли (диаметром 0,01—0,02 мм) не возрастает, а уменьшается. (Ибо уменьшается и количество более крупных несущих зерен. Необходимо учесть, что самые тонкие зерна могут прицепляться к более крупным и что они при изучении гранулометрического состава, однозначно с мокрым обращением, увеличивают количество более тонких частиц и извращают аэродинамически обоснованную картину гранулометрического состава.) В мишкольцской сыпучей пыли с максимумом 0,01—0,02 мм, количество частиц размером меньше 0,002 мм равнялось 2,68%, а в будапештской пыли подобного характера — 6,69%. В то же время в пыли с максимальным размером 0,02—0,05 мм, выпавшей на здание Сегедского университета, было 7,84% глины. Из этого следует, что в целом количестве выдутаго материала количество тонкой илистой и глинистой фракций было одинаково незначительно и что оно почти без исключения представило собой сцепляющуюся фракцию. При этом бросается в глаза, что количество фракций размером 0,002—0,005 и 0,005—0,01 мм в Мишкольцской и Будапештской пыли возрастает, в первом случае с 6,4 до 9,7%, а в последнем — с 7,3 до 21,8%. Это указывает на то, что в выдутом материале находилось значительное количество *самостоятельно взвешенных* зерен размером 0,005—0,01 мм и меньшее количество зерен диаметром 0,002—0,05 мм,

которые отложились после всех, на самом севере. Если зерна размером меньше указанных были бы самостоятельно взвешены, то в связи с ними также следовало бы ожидать подобное обогащение.

Из вышесказанного выясняется, что в пыли, осадившейся на территории Венгрии, самостоятельно взвешенных зерен диаметром меньше 0,002 мм не было. Они все относились к сцепляющейся фракции. А в качестве общепотребительного правила можно подтвердить, что причиной незначительной роли или отсутствия зерен размером больше 0,05 мм являются аэродинамические явления, в первую очередь — разница, выявляющаяся в склонности к осаждению, в то время как подчиненную роль зерен размером меньше 0,02 или 0,01 мм главным образом следует считать *наследственной* от материнского осадка, первородной особенностью гранулометрического состава (производства материала).

Если бы способность воздуха к производству материала была так неограничена, как такова воды, т. е., если бы ветром было произведено большее количество зерен размером больше 0,02 мм, чем в действительности производится, то в общем не могла осуществиться настолько совершенная сортировка, чем известная, только верхняя, 0,05 мм-ая граница (аэродинамического характера) лёсса и сыпучей пыли оказалась бы характерно резкой, однако внутри этой границы появилась бы илообразная картина распределения зерен с значительно более уплощенной кривой.

Тот факт, что сортированность лёсса отчасти является функцией состава выдутого материала, явно указывает на то, что в морской воде условия течения лучше регулированы. Ибо здесь производство материала не является сомнительным и поэтому формирование нижней границы можно объяснить лишь особенностью накопления. Это явление происходит в виде двойного обособления: во первых, фракция $< 0,05$ мм отделяется от более грубозернистой фракции, а затем фракция $< 0,02$ мм от других. Процесс непрерывно продолжается, вода неизменно течет равномерной струей, фракция 0,02—0,05 мм беспрестанно осаждается, а более тонкая фракция продвигается. Таким образом образования накапливаются в последовательных зонах. Дифференциация фракции $< 0,02$ мм облегчается и тем, что транспортируемость при 0,02 мм в направлении уменьшающегося диаметра начинает быстро повышаться (рис. 5).

Как уже было указано, в связи с сыпучей пылью не образуются по необходимости смежные зоны, область выдутия отделяется от области накопления обширной зоной покоя, где преобладающей частью происходит перемещение материала и осадкообразование оказывается сравнительно очень слабым.

Основой приведенных выше установлений, в первую очередь, служили скорость падения зерен и данные о современных падениях пыли. Были очерчены условия образования пыли, вероятный состав выдутого материала,

сила выдувающего ветра, причины сортировки и неполной сортировки, связанный с ними механизм перемещения, а также осаждение. О прочном накоплении и об изменениях качества, вызванных последующими превращениями, т. е. об условиях превращения в лёсс и о связанных с лёссом исследованиях не было речи и этими вопросами и в последующем будем заниматься лишь по мере того, как они ориентируют о процессе накопления пыли.

На основании гранулометрического состава и способа залегания лёсса многими исследователями были и до сих пор изучены интенсивность и направление господствующего перемещающего ветра, а также место происхождения данных образований. Однако в литературе до сих пор едва обсуждались явления залегания и распределения зерен, по которым оказалось бы

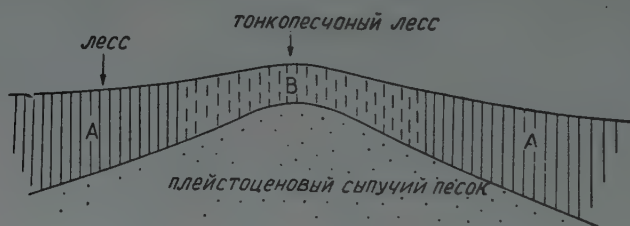


Рис. 13

возможным вывести заключение об элементах механизма возникновения, хотя имеются явления, заслуживающие внимание с этой точки зрения. Такими явлениями являются связанное с местностью горизонтальное чередование гранулометрического состава волнисто залегающего лёсса или слоистость лёсса, а также отдельные случаи появления переходных образований между лёссом и сыпучим песком, которыми интенсивно занимались К р и в а н и М и х а л ь ц. Теперь будем обсуждать эти явления.

Способ залегания волнисто залегающего лёсса и его гранулометрический состав

Известно, что образовавшийся на Низменности лёсс нередко залегает на волнистой местности, обычно на поверхности плейстоценового сыпучего песка и вследствие этого поверхность его самого в большей или меньшей мере также волниста. Всеобщее явление, что на этих участках в ложбинах волн всегда встречается более мощный лёсс, чем на вершинах, в знак того, что лёссообразование до некоторой степени уравнило разницы местности вокруг вершин и боков бугров, но в то же время до некоторой степени унаследовало их. Это представляет собой общеизвестное явление. Меньше известной, но существенной особенностью является то, что лёсс,

образовавшийся на повышенностях, в большинстве случаев сложен более грубыми зернами даже в том случае, если он не залегает на сыпучем песку, т. е. подошва лёсса не может быть определена даже бурениями глубиной 5—10 м. Приведенный рисунок показывает залегающий на сыпучем песку лёсс.

Часто встречается, что на возвышенностях лёсса совсем нет, он обнаруживается только в впадинах. В подобных случаях вершины бывших



Рис. 14

песчаных бугров из-под окружающего лёссового покрова выступают на поверхность (рис. 14).

В связи с двумя месторождениями имеются и результаты гранулометрического анализа. Одно из них располагается на ЮЗ от с. Кишкун-дорожма, вдоль Кишкунхалашской шоссеиной дороги. Здесь на поднятой



Рис. 15

территории встречается только рыхлый, тонкопесчаный лёсс, содержащий брюхоногих моллюсков континентального происхождения, в то время как на более ровной местности встречается более плотный, немного «илистый» лёсс, содержащий представители родов *Limnaea* и *Planorbis*. Поднятая территория располагается примерно на 3 м выше ровной местности (рис. 15).

Обнажение выдержано, его длина составляет ок. 50 м. Граница инфузионной и континентальной разновидностей совсем неясна. Данную область обстоятельно изучил И. Д о б о ш, кто на участке поднятия в 1951 г. проводил бурение глубиной 10 м и под лёссом на глубине 5 м встретил ил и глину. Поднятие по сути дела является эрозионным островом, покрытым мощным лёссовым покровом.

Изображая полученные из отмучивания лёсса результаты в виде кривых распределения зерен, бросается в глаза параллельное смещение двух кривых (рис. 16).

Другое изученное обнажение располагается вдоль дороги Байя — Чавой. Этот лёсс является исключительно континентальным и залегает на сыпучем песку. Длина обнажения равняется 15 м, поднятие располагается на 2 м выше глубжележащей местности. Обнажение распространяется и на сыпучий песок подошвы. Пробы на обоих местах были взяты на идентичном рас-

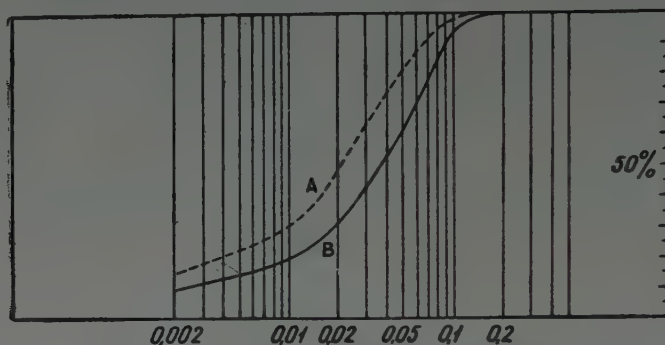


Рис. 16. А = „Инфузионный“ лёсс, В = „Континентальный“ лёсс.

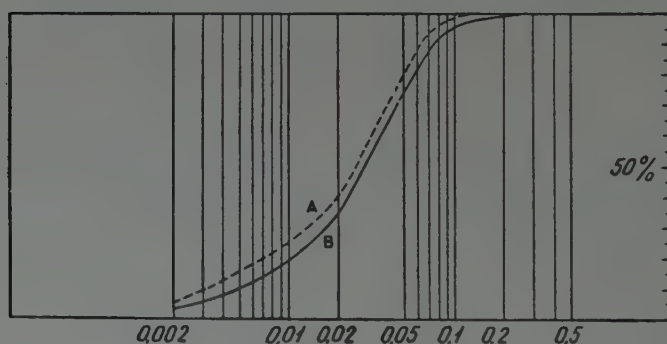


Рис. 17. А = Лёсс, залегающий в падьнах, В = Лёсс, залегающий на возвышенностях.

стоянии от подошвы, чтобы исключить роль отношения с подошвой (перехода).

Кривые распределения зерен здесь также смещаются одна по сравнению с другой (рис. 17).

Что является причиной указанных явлений? Несомненно, что выход песка может быть вызван последующей денудацией лёссового покрова, а связанное с возвышенностями огрубение гранулометрического состава, в противоположность этому, представляет собой явление, которое могло возникнуть только в фазе падения пыли, в виде одной из его форм, в функции формирования местности. Наши соображения излагаются в следующем.

Связанные с волнистой местностью возвышенности и углубления в неодинаковой мере воздействуют на работоспособность приповерхностного ветра. Известно, что возвышенности сужают сечение площади течения и повышают скорость циркулирующего воздуха; над впадинами проявляется именно противоположное действие (рис. 18).

Текущий воздух на рисунке отмечен линиями и огущение или порежение линий показывает количество текущего одновременно в данном пространстве воздуха, т. е. ускорение или замедление скорости течения. На пиках проявляется и присасывающее действие.

Сортирование осаждающейся пыли осуществляется течением изменяющейся скорости. Его с полным правом можно называть также *сортующим* течением. Очень важно подчеркнуть, что приповерхностный ветер только сортирует, а не перемещает, вернее говоря — в некотором смысле оказывает фильтрующее действие. Значит, в сильнее текущем воздухе более



Рис. 18

грубые частицы, т. е. в первую очередь зерна *сопровождающей* группы еще могут осадиться, в то время как более тонкие зерна, относящиеся к *основной* группе, смешаются в сторону и накапливаются в впадинах. Сыпучая пыль, прибывшая над впадинами, отложится в своем первичном составе (основная группа + сопровождающая группа). Таким образом *вокруг вершины обнаруживается относительное обогащение зерен сопровождающей группы, а вокруг впадины — действительное обогащение зерен основной группы.*

Указанное явление в самом деле является естественным доказательством формирования зоны осаднения. Оно интерпретируемо только при предположении, что транспортировка осуществляется циркулирующими на значительных высотах ветрами (зона перемещения) и под этой зоной располагается более спокойный и пригодный к осаднению воздушный слой (зона осаднения). Соответственно этому зерна прибывают из значительных высот, по более или менее вертикальному пути, подобно снежинкам, и располагаются соответственно местности. *Если бы перемещение, материала было исполнено приповерхностным ветром, то более грубые зерна, наоборот, накапливались бы в впадинах, так как над впадинами вследствие ослабляющегося течения они в обратном смысле были бы отфильтрованы и осажжены, прежде чем они дошли бы над следующей возвышенностью.*

Суммированный и идеализированный ход явления изображается на рис. 19.

В качестве заключения подчеркиваются следующие соображения.

1. Данное явление указывает на то, что пылевые частицы в периоде лёссовобразования также попадали над областями накопления по путям над-приповерхностных течений, подобно современным падениям пыли.

2. Производство материала и его выдутие, что по предшествующим установлениям является результатом работы сильного, бурного ветра, не могли иметь место вблизи области накопления. Циркулирующие здесь ветры по сущности не способны к транспортировке и не принесут материала, таким образом на территории данной области господствуют прочные, основательно регулированные условия аккумуляции.

3. Указанное явление не исключает возможность случайной деятельности интенсивных местных ветров, когда в осадкообразовании обнаружи-

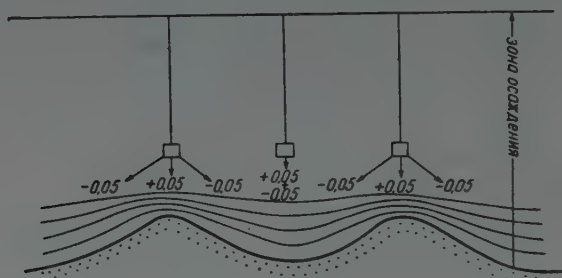


Рис. 19

вается перерыв и небольшое переотложение осадившегося осадка или его смешивание с другими местными материалами может иметь место. На основании исследований, проведенных впоследствии, напр., можно предполагать, что более древний песок — особенно вначале — в небольшой мере смешивался с выпавшей пылью. Однако существо данного вопроса заключается в том, что подобные явления сделают совершенство горизонтальной сортировки более неясной, а в то же время не касаются преобладающего характера изложенных выше условий образования. Не требуется, чтобы сортирование имело место еще в воздухе, оно может произойти и непосредственно после осаждения. Повторное выдутие более тонких частиц приводит к такому же результату.

4. Насчет выхода сыпучего песка (рис. 14) следует упоминать о том, что это явление может быть вызвано и значительным повышением интенсивности приповерхностного течения, что наступает на наиболее поднятых вершинах. Однако, ввиду того, что даже при повидимому идентичных морфологических условиях характер накопления от случая к случаю может быть различным (выход сыпучего песка или горизонтальная сортировка), конечную причину явления можно искать в чрезмерной оголенности одного

или другого из песчаных бугров (отсутствие растительного покрова, непригодные для оседания вегетации условия).

5. Наконец очевидно, что там, где обнаруживается горизонтальное сортирование, речь идет о лёссе первичного залегания и не о переотложившемся лёссе. Данное явление есть признак развития, свидетельствующий о первичном залегании.

Здесь необходимо отметить наблюдения Уддена, связанные с подобными накоплениями современной сыпучей пыли. Он исследовал материал падений пыли, имевших место в ноябре 1894 г., январе 1895 г. и феврале 1896 г., принимая во внимание также условия местного распределения. Пробы пыли были взяты на территориях, покрытых снегом и льдом. Он

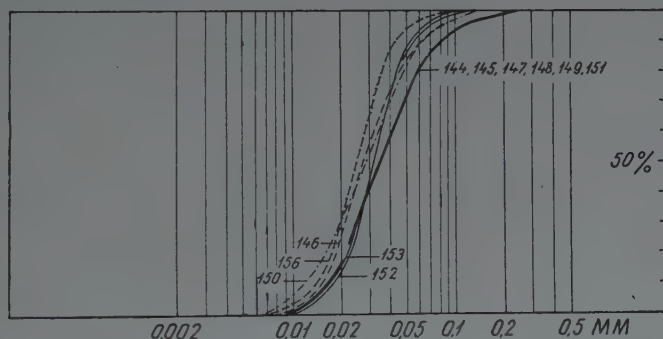


Рис. 20

установил, что пыль, собранная на среднем участке мерзлого канала Миссисиппи, далеко от берега, на равнинной территории, содержала меньшее количество грубых частиц. В противоположность этому в областях, где встречающимися на местности образованиями (береговой линией) или зданиями были вызваны помехи течения, осадилось меньшее количество тонкой пыли.

Кривые гранулометрического состава указанных пяти проб приведены на рис. 20. Пробы № 146, 150 и 156 происходят из равнинной территории, а пробы № 152 и 153 — из береговой линии. Первые соответствуют лёссу впадин, а последние — лёссу возвышенностей.

Кроме этого Удденом было установлено и то, что происходящая из наземного льда пыль содержала большее количество грубых зерен, которые по его мнению были примешаны из почвы. Подобное положение обнаруживается и в связи с некоторыми материалами, которые ветер после осаждения переместил на земной поверхности и затем намел где-нибудь, напр, в трещинах льда. Он приводит шесть проб (№ 144, 145, 147, 148, 149, 151), средний гранулометрический состав был вычислен нами и приводится

на рис. 20. Анализы были исполнены микроскопическим способом, с вычислением весовых процентов.

В связи с падением пыли 1941 г. Михальц также упоминает о возможности смешивания с местными материалами. Вблизи места взятия одной из сегедских проб располагались оголенные пятна лёсса и в этой пробе было обнаружено необыкновенно высокое, по сравнению с другими пробами тройное количество карбонатов. На местах, где во время падения пыли вблизи места накапливания над сухой почвой господствовало сильное течение ветра, по Михальцу к материалу принесенной издалека пыли мог примешиваться также взвитый на данном месте пылевый материал.

Это явление доказывает три важных факта:

1. Накапливание осуществляется также в том случае, если воздух не находится в полном покое или оно задерживается сравнительно сильным, может быть бурным приповерхностным течением («пыльный вихрь»).

2. Интенсивное смешивание с местными материалами возможно и это не препятствует накапливанию.

3. Место осаджения — это место окончательного осаджения и не место промежуточного отдыха. Образовывающееся течение, как это особенно часто наблюдается в начале осаджения, вызывает распределение в пределах небольшого района, а не изменяет факт накапливания и в сущности не может повернуть процесс. В этом смысле можно подчеркнуть, что текущий в зоне осаджения ветер не способен к производству и перемещению материала. Здесь, также в метеорологическом отношении, господствуют условия осадконакопления.

Учитывая, что аккумуляция пыли может породить смешивание с местными материалами, с точки зрения образовывающегося лёсса необходимо приписать повышенное значение связности покрывающих поверхность материалов, а также их механическому и минералогическому составу. Внимание на эту проблему обратил Криван, для доказывания двойного происхождения лёсса и лёссового песка. Лёссовый песок — по его мнению — в сущности представляет собой смесь сыпучего песка и инородной, принесенной издалека сыпучей пыли. Это образование нередко залегает на сыпучем песку и в вертикальном направлении переходит в лёсс. Криван объясняет постепенное утончение постепенным перекрытием песка, т. е. постепенным прекращением возможности смешивания с песком.

Кажется, что это предположение непосредственно подтверждается условиями накапливания современных падений пыли. Если эти падения пыли скорее имели бы место летом, то наряду с подобными лёссу образованиями, по всей вероятности, возможно было бы встретить образования, напоминающие лёссовый песок, предполагая, что в последнем случае взятие проб оказалось бы возможным. Однако сравнить падения пыли *дального происхождения* с ледниковой аккумуляцией в настоящее время еще не

представляется возможным и без этого данный вопрос остается нерешенным. Тем более, что лёссовый песок нередко распределяется по схеме постепенного, местного развития и сыпучий песок в горизонтальном направлении также переходит в лёссовый песок, в песчаный лёсс и в лёсс. При настолько очевидном проявлении местных отношений все прочие заключения стесняются на задний план.

С нашей точки зрения наиболее важным вопросом поэтому является то, возможно ли определить смешивание двух материалов инородного происхождения на основании *механического состава* лёссового песка и вообще переходных образований, и если да, то при каких условиях залегания.

Однако такое сопоставление возможно лишь в том случае, если связанное с образованием сыпучей пыли развитие осадков точно известно. Таким образом изучение переходных образований, в первую очередь, требует изучения изменений, имеющих место во время перемещения.

Переходные образования между лёссом, тонкозернистым песком и песком

Переходные образования с точки зрения гранулометрического состава занимают промежуточное положение между лёссом и песком. На территории Венгрии они встречаются на многих местах, нередко широко распространены и залегают в одинаковой мере на поверхности и под ней. Группировку указанных образований исполнил Михальц. Он различает две основные группы, а именно переходные образования между лёссом (диаметром 0,02—0,05 мм) и песком (диаметром 0,1—0,2 мм), а также между лёссом и тонкозернистым песком (диаметром 0,05—0,1 мм). В пределах каждой из указанных групп известны хорошо различимые, характеристические образования: переход между лёссом и песком включает в себе лёссовый песок и песчаный лёсс, а переход между лёссом и тонкозернистым песком — лёссовый тонкозернистый песок (или лёссопесок) и тонкопесчаный лёсс. На основании количества преобладающей величины зерен в пределах указанных подразделений нередко можно различать и дальнейшие степени.

Состоятельность различения лучше всего характеризуется тем, что, вследствие характеристического унижения количества зерен 0,05—0,1 мм, лёссовый песок и песчаный лёсс на кривой гранулометрического состава нередко появляются с двумя пиками и больший пик одинаково может располагаться на участке лёссовой или песчаной фракции. В противоположность этому тонкопесчаный лёсс и лёссовый тонкозернистый песок появляются с одним пиком, который ниже лёссового пика и отодвигается в провинцию зерен тонкозернистого песка (рис. 21).

Михальц описывает подобные образования из области между Дунаем и Тисой. В окрестности с. Пальмоноштора на поверхности широко распространяется лёссовый песок, а в районах г. Кишкунхалаш и с. Хайош

известны немного меньшие пятна лёссового тонкозернистого песка. Подобные образования были вскрыты также при бурениях. Материал лёссовых горизонтов, вскрытых между гг. Сентеш и Байя, местами представлен лёссовым тонкозернистым песком и эти слои как книзу, так и кверху нередко через лёссовый песок переходят в чистый сыпучий песок, отделяющий горизонты. Переход в лёссовый песок развивается и в горизонтальном направлении. Например на разрезе канала Дунай-Тиса, в районе г. Кечкемет, лёсс утончается и переходит в лёссовый песок, а затем в сыпучий песок.

Кадаp [17, 18] предполагает, что лёсс Токайских гор происходит из выдутаго из области Ньиршега материала и рассматривает песчаный лёсс и лёссовый песок, появляющиеся на границе между указанными областями, как подобные переходные образования и как свидетельство местного происхож-

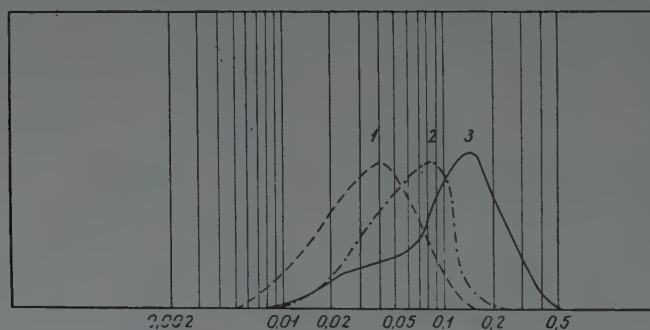


Рис. 21. 1. Тонкопесчаный лёсс. 2. Лёссовый тонкозернистый песок или лёссопесок. 3. Лёссовый песок с небольшим второстепенным пиком.

дения. По его мнению лёсс Трансданубии преобладающей частью также происходит из тонкозернистого материала, выдутаго из покрытых сыпучим песком участках области между Дунаем и Тисой, и вообще каждый лёссовый участок, связанный с областью сыпучего песка, соответствует одному из звеньев последовательности местного развития. Вышеизложенная последовательность залегания образований изображается на рис. 22.

Как толковать смежность образований? По Кадаpу, это явление свидетельствует о местном происхождении лёсса. Криван, в свою очередь, считает, что из материала лёссового песка местное происхождение можно приписать только фракции диаметром $> 0,1$ мм, т. е. фракции, называемой катанной фракцией. Пытаемся объяснить возможные условия образования с аэродинамической точки зрения.

С этой точки зрения суммарно можно говорить об образованиях, включающих в себе зерна противоположных особенностей, т. е. хорошей и плохой взвешиваемости. Во время предыдущих исследований, когда изучалась только одна фаза осадкообразования, было установлено, что при течении подходящей интенсивности частицы размером $> 0,05$ мм взвешены таким

же образом, как пылинки и могут проводить их на значительных расстояниях, причем в первую очередь сформируется последовательность развития гранулометрического состава взвешенного материала, характеризованная обогащением основной группы. Гранулометрический состав выдутого осадка во время взвешивания изменяется, однако это изменение является тем меньшим, чем меньше отдаляемся от места выдутия. Таким образом в ранней фазе развития, особенно, если преобладающая часть выдутого материала была представлена песком, может возникать смесь, содержащая зерна размером больше и меньше 0,05 мм взаимно в большем количестве, которая при подходящих условиях течения может осадиться еще в данной фазе. Повторение процесса приводит к накоплению большой массы осадков. В сущности этот способ развития следует называть единым или однородным развитием, фазовым, но состоящим из однородных фаз строением, что просто

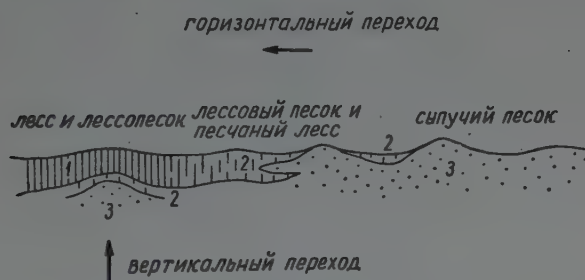


Рис. 22. Принципиальная схема залегания лёсса, сыпучего песка и переходных образований.

значит, что имеем дело с осадившимся в ранней фазе и совершившим взвешенный путь материалом, т. е. с песчаной сыпучей пылью.*

Само собой разумеется, что сыпучая пыль, представляющая отдельные фазы осадкообразования, в этом случае также не может иметь полностью идентичный состав, так как наряду с расстоянием транспортная способность ветра также оказывает влияние на изменения состава. В конечном итоге кривая гранулометрического состава типичного лёсса также дает среднюю величину пылевых масс более или менее неодинакового состава, т. е. кривую частоты зерен. Однако до проведения намеченных исследований необходимо узнать фазы типичного развития взвешенного материала.

Материал современных падений пыли во время взвешивания без исключения перешел такую «песчаную» фазу развития. Как известно, имели место и падения пыли, наступающие в близкой от места выдутия, т. е. в ранней фазе, и этот способ образования даже следует считать сопровождающим

* Выражение «фаза» применяется как в смысле осадкообразования, так и в смысле развития. Например, многофазовое строение или фазы развития взвешенного материала и т. д.

явлением каждого пылеобразования. Однако выдутый материал не осадился во всей своей массе, а расчленился на фракции и эти фракции в дальнейшем развивались в виде самостоятельных систем; одни из них совершили длинный, а другие — короткий путь. Схема распространения падения пыли 1901 г. показывает это явление (рис. 23).

Основная характеристика пылеобразования 1901 г. заключалась в том, что падения пыли от Северной Африки до Северной Европы имели место спорадически, на хорошо разграничаемых территориях. Выдутая вначале масса разорвалась на части и эти массы — по нашим соображениям — эффективным вертикальным перемещением, т. е. нисходящим воздушным течением были перемещены в близость земной поверхности.



Рис. 23

В уже описанном падении пыли 1941 г. по сути дела мы узнали конечную фазу развития пылевой массы, подпавшей под господство условий осаднения. Над территорией Венгрии уже прибыла только хорошо сортированная пыль, содержащая примерно до высоты с. Пахи также песок. Аккумуляция в действительности началась в Северной Югославии. Материалы, осаждающие из продвигающейся к северозападу массы (Сегед, Кишкунфеледьхаза, Пахи, Будапешт, Мишкольц), представляют моменты развития накапливающегося материала.

Потеря, возникающая из-за расчленения пылевого облака и осаднения одного или другого из пылевых облаков, конечно не противоречит прежнему установлению, по которому зерна размером меньше 0,05 мм до области осадконакопления образуют неизменную или едва изменяющуюся часть взвешенного материала. Это относится к потере материала, непременно наступающего во время взвешивания и, в первую очередь, на горизонтальном участке пути взвешивания. Однако расчленение пылевого облака и его вертикальный путь уже являются перемещением, переменой направления

взвешенной смеси и это нельзя спутать с потерей материала, наступающей во время перемещения. Способ и место отрыва являются случайными; способы потери материала и развития представляют собой непрерывный процесс, происходящий по известному порядку.

Понятие «неизменной фракции» на первый взгляд скорее всего оспаривается тем, что зерна размером 0,01—0,02 мм в отдельных случаях обособляются от быстрее осаждающихся зерен 0,02—0,05 мм. Это имело место и в 1941 г. Процесс несомненно наступал во время взвешивания, но беспрерывно по нисходящей ветви пути, после потери сопровождающих зерен. Подобное

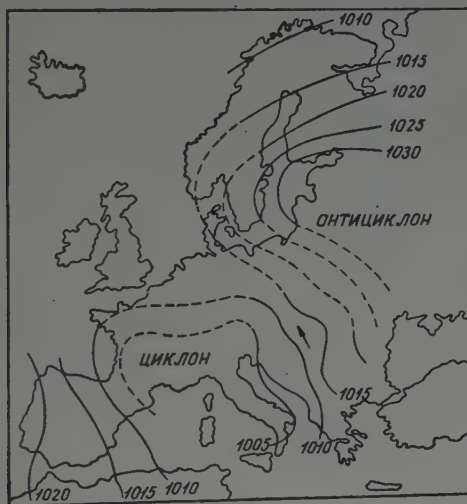


Рис. 21. Схема области соприкосновения циклона, перемещающего сыпучую пыль, и северо-восточного антициклона 1941 г.

обособление во время накапливания может иметь место где бы то ни было, в какой-либо фазе развития.

Таким образом сущность вопроса заключается в том, что в пределах основной группы обособление осуществляется при господстве условий осаднения. Коренное изменение условий течения по необходимости приводит к всеобщему или периодически повторяющемуся ненормальному ослаблению интенсивности течения и к значительным изменениям амплитуд транспортной способности. В то время, как материал попадает в нарушенный участок пути, направление течения — в вертикальном направлении — также изменяется. Наступающее смущение может вызвать не только потерю сопровождающей группы, но и распад всей системы и разложение основной группы. Остаточные группы на сравнительно коротком участке пути еще могут продвигаться, но длительность их жизни незначительна, процесс является необратимым и сплошно заканчивается. Где могут сформироваться нарушенные участки во время перемещения? Наблюдения указывают на то, что

в первую очередь на пограничных областях ветровых систем, проникающих одна в другую (циклон-антициклон, 1941, 1942, 1896? гг.) (рис. 24).

Направление распространения падения пыли и его продольное пространство отмечены стрелками. Первичное направление продвижения пылевой массы было северное, однако вследствие того, что перемещающий циклон натолкнулся на антициклон, изменялись не только структура ветра и его транспортная способность, но также общее направление продвижения. На участке между выдутием и аккумуляцией нигде не было наблюде- ний пыли, но, несмотря на это, можно говорить о падении песка весьма

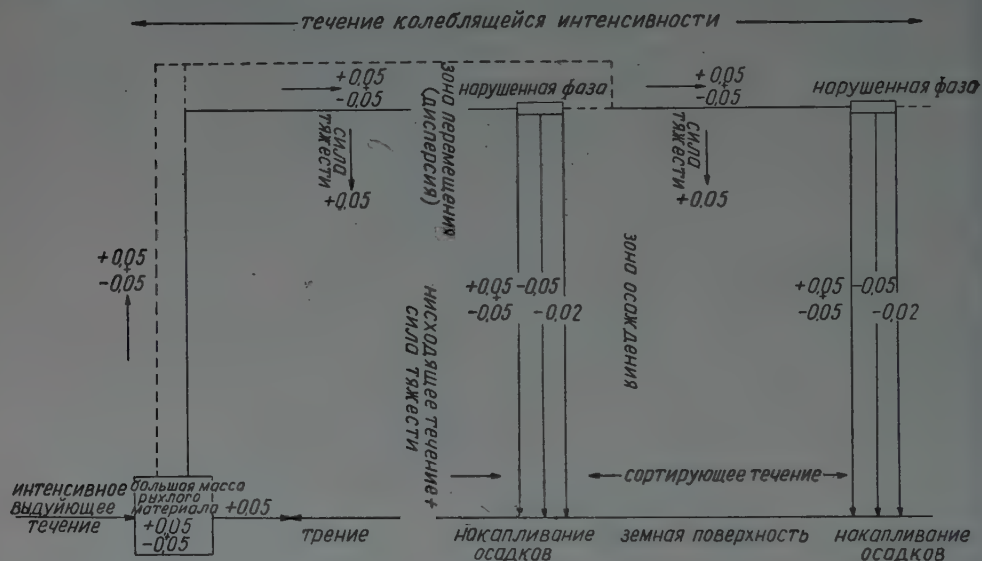


Рис. 25

незначительного размера. Однако осаждение песчаных зерен (диаметром 0,05 мм), обладающих повышенной скоростью падения, является постоянным, но все же едва ли наблюдаемым процессом.

Вышеприведенный рисунок (рис. 25) показывает целую серию событий пылеобразования, а также те участки пути, которые с точки зрения изменения гранулометрического состава необходимо подвергнуть исследованиям. Пунктиром изображаются разные возможности расчленения пылевого облака.

Случается, что пылевое облако появляется без бурных сопровождающих явлений. Однако такие падения пыли являются редкими и их отношения с трудом обнаруживаются. Большие падения пыли вообще могут быть объяснены сложными метеорологическими явлениями, даже если не имеем дело с встречей циклона и антициклона. В подобном смысле выяс-

няет Ж. Рона также падение пыли 1901 г.; краткая сводка его изложений, ввиду их важности, цитируется буквально.

«...в указанные дни барометрическая депрессия от морских берегов Африки в северном направлении прямо продвинулась в Среднюю Европу, т. е. прошла над теми же областями, где падение пыли действительно имело место. Одновременное и однонаправленное продвижение депрессии и падения пыли наверно не является случайным, а между двумя явлениями должна существовать логичная связь.

«...мне думалось, что пыль могла переместиться лишь течением более верхних слоев и что между направлением депрессии и падения пыли существует лишь посредственная связь, ибо верхнее течение определило направление смещения депрессии. Первой причиной возникновения падения пыли я считал депрессию, вихревое движение, которое в пустыне, подобно песчаной воронке (трumbu) подняло песок ввысь, в то время как дальнейшее перемещение песка оказалось задачей верхнего воздушного течения. Дело в том, что нижний ветер (= сортирующее течение. Мое примечание. Л. М.) в Венгрии не совпадал с направлением распространения падения пыли; напр., в г. Риека пыль выпадала при северо-восточном, а на других местах при восточном или юго-восточном ветре, хотя явление падения пыли несомненно распространилось с юга к северу.

«Следовательно над нижним вихрем (депрессией) господствовало южное течение (в аэрологическом смысле — разграниченная зона перемещения. Мое примечание. Л. М.), которое способно переместить тонкие пылинки на значительные расстояния, в то время как более тяжелые зерна в больших массах выпадали в более южных областях, вблизи исходной точки, так как по имеющимся данным интенсивность всего явления к северу также постепенно ослабела. По моему, нижний ветер только бросил на землю выпадающую с более высоких зон пыль. Поэтому я различил данное падение пыли от падения пыли февраля 1896 г., при котором сам нижний ветер (дующая от нижнего течения Дуная буря) переместила и песок, т. е. направление распространения падения песка полностью совпадало с нижним ветром (курсив мой. Л. М.).»

Б а ч о [8] установил, что в 1941 и 1896 гг. состояние погоды было поразительно сходно и поэтому он считал, что падение пыли 1941 г., подобно предыдущему, также имело местное происхождение. Однако ввиду того, что на основании исследований Михальца, а также на седиментационной основе без всякого сомнения доказано, что падение пыли 1941 г. не имело местное происхождение, на основании невольной напрашивающегося сравнения без преувеличений можно предполагать, что падение пыли 1896 г., считающееся имеющим местное происхождение, также не является таким. В 1941 г. на месте встречи перемещающего циклона с антициклоном, в области Бачка свирепствовала буйная поверхностная буря, создавая впечат-

ление, что пыль происходит из Бачки. В 1896 г. бури возникли в окрестности нижнего течения Дуная, что могло создать подобное впечатление.

Возникшая неопределенность без изучения материала не может быть полностью рассеяна и дискуссии о происхождении современных падений пыли нельзя приписывать особенное значение. Изучение падений пыли и разбросов туфа недавнего прошлого обогатили наши знания такими механическими анализами, что самые важные вопросы развития осадков могут быть обсуждены и этим путем.

Фазы развития взвешенного материала

Что является наиболее существенной причиной изменения гранулометрического состава? Каждое поднимающее движение является конечным и переходит в движение другого рода. Относительно перемещенного зерна это обозначает бесперебойный круговорот подъемов и опусканий, а в отдельных фазах — необратимое выключение части зерен. Во время транспортировки образовывается неравномерно рассыпанное скопление материала, лишенное возможности сортирования. Поведение неравномерно рассыпанного и непрерывно изменяющегося скопления материала с такой вероятностью имеет результатом ход выключения зерен, чем в случае, если бы мы имели дело с изменениями равномерно рассыпанной и равномерно осаждающейся системой. Вероятность этого не только доказуема, а по косвенному пути также получают аналогичные результаты. Неисчислимые изменения, имеющие место в пределах системы, выражаются в простой форме, а именно в гранулометрическом составе осаждающегося материала, и на это с надлежащей вероятностью можно построить механизм перемещения.

Наша цель состоит в том, что эти заключения должны быть численно проведены до конца. Ясная картина о данной серии явлений получается на основании следующих соображений.

Исходим из песка, состоящего из 10% зерен 0,02 мм, 20% зерен 0,05 мм, 20% зерен 0,1 мм и 50% зерен 0,2 мм (ок. 100 зерен). После полного выдутия песка перемещение осуществляется воздушным слоем мощностью 50 м (зоной перемещения), который может считаться замкнутой системой. В пределах этого слоя при помощи соответствующего течения создается совершенная смесь взвешенных зерен и воздуха («равновесное» состояние). Однако это равновесное состояние время от времени нарушается, а затем, вследствие ритмических усилений и ослаблений течения опять восстанавливается. Таким образом совершенное равновесное состояние чередуется с противоположным состоянием, когда часть зерен попадает вне системы. Продолжительность фазы покоя («неравновесного» состояния) принимается равной 10 сек. и предполагается, что в течение этого времени воздух находится в по-

кое. Ибо течение, необходимое для взвешивания зерен размером 0,05 мм, хотя в небольшой мере, но все же замедляет осаждение зерен сопровождающей группы, а именно чаще всего в направлении меньшего диаметра. Однако определить степень замедления невозможно и поэтому при опыте включаются фазы полного покоя, когда просто учитываются скорости осаждения, измеренные в спокойном воздухе.

На основании данных условий на рис. 26 изображается полный круговорот. Диска́ми представляются зерна, а поставленными к ним числами —

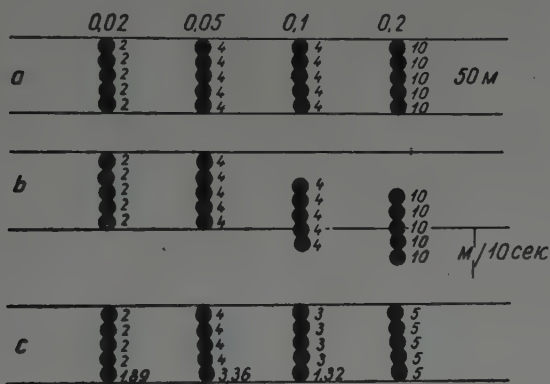


Рис. 26

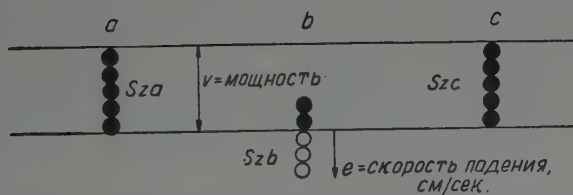


Рис. 27. S_{za} = количество зерен в моменте „a“. S_{zb} = количество зерен, выпадающих из системы зерен в моменте „b“. S_{zc} = количества зерен в моменте „c“.

коэффициенты зерен. Момент «а» отмечает равновесное состояние (совершенную дисперсию), момент «b» — покой воздуха продолжительностью 10 сек., а момент «с» — восстанавливающееся равновесное состояние.

Вследствие полного покоя воздуха продолжительностью 10 сек. из падающих на 25 м зерен 0,2 мм 50% и из падающих на 16,7 м зерен 33,4% попадают вне системы, т. е. осаждаются. Из зерен 0,05 мм осаждаются 3,2%, и из зерен 0,02 мм 1,1%. Соответственно этому равновесное состояние, восстанавливающееся в момент «с», осуществляется значительно меньшим количеством сопровождающих зерен и почти неизменным, но относительно значительно большим количеством зерен размером $< 0,05$ мм.

Повторяющиеся таким же образом следующие круговороты уже не изображаются, но сформировавшиеся результаты в процентах количества всех зерен взвешенного и в дальнейшем материала показаны на нижеприведенной таблице и на рис. 28.*

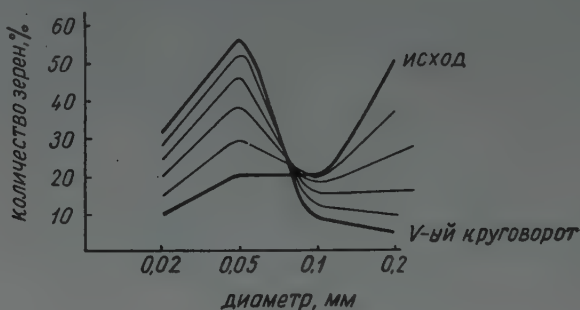


Рис. 28

Возникает вопрос о том, до какой степени можно характеризовать развитие взвешенного материала таким простым способом и при кажущемся произвольном выборе условий. В обстановке опыта можно изменить только продолжительность фаз покоя, диаметр системы и — может быть — скорость падения.

Однако изменение диаметра системы равноценно с изменением продолжительности фаз покоя. А это не играет никакой роль в отношении направления и характера процентного смещения гранулометрического состава. Однако этот вопрос имел бы большее значение, если бы сравнение фаз покоя с совершенным в пространстве путем оказалось возможным и нам пришлось бы определить размеры изменений, имевших место на совершенном участке пути. Если состав выдутного материала известен, то вместо этого можно только

* Для исчисления был проведен следующий простой вывод: мощность воздуха относится к количеству зерен в момент «а» (S_{za}), как скорость падения к количеству выпадающих из системы зерен (S_{zb}) в момент «b» (рис. 27):

$$\frac{v}{S_{za}} = \frac{e}{S_{zb}}$$

из этого

$$S_{zb} = S_{za} \cdot \frac{e}{v}$$

Так как в новом равновесном состоянии («с») количество зерен будет равным: $S_{zc} = S_{za} - S_{zb}$:

$$S_{zc} = S_{za} - S_{za} \cdot \frac{e}{v}$$

В пределах одного расчета величина $\frac{e}{v}$ является постоянным коэффициентом, и таким образом

$$S_{zc} = S_{za} - S_{za} \cdot k$$

	0,02	0,05	0,1	0,2	мм \varnothing
Исход	10	20	20	50	%
I круговорот	14,6	28,6	19,7	36,9	%
II круговорот	19,6	37,5	17,7	25,0	%
III круговорот	24,2	45,4	14,8	15,6	%
IV круговорот	27,9	51,3	11,5	9,1	%
V круговорот	30,8	55,5	8,6	5,1	%

определить направление, в котором во время взвешивания гранулометрический состав должен развиваться. Уже другое дело определить, где и когда достигаются определенные фазы и достигаются ли они вообще.

Во время длительных фаз покоя пик пыли значительно повышается, кривые располагаются на увеличенных расстояниях, а кривые песчаной фракции также значительно углубляются. Промежуточные кривые составляются таким же образом, при помощи интерполяции.

Нельзя выбрать настолько продолжительные фазы покоя, чтобы грубые фракции отложились в пределах одной и той же фазы. Необходимо подчеркнуть, что уменьшение размеров частиц прямо пропорционально с уменьшением их количества. Величину коэффициента $\frac{e}{v} = k$ на горизонтальном участке пути

вообще следует установить так, чтобы она была близка к нулю. Условия аккумуляции можно охарактеризовать именно повышением значения « k », т. е. длительными отклонениями покоя. На конце пути основная группа также разлагается и большая часть зерен размером меньше 0,02 мм обособляется.

Было уже указано, что ветер, способный к перемещению зерен 0,05 мм, понижает скорость осаждения более крупных зерен. Было также предположено, что количество пылевой фракции во время перемещения едва или совсем не изменяется. В обоих случаях наступает обогащение пыли и поэтому без непосредственных наблюдений нельзя решить, какова из двух возможностей является более вероятной. Осаждение песчаной фракции можно определить и без непосредственных наблюдений, так как осаждающаяся дальше пыль всегда содержит меньшее количество песка.

Если приписываем значение изменениям пылевой фракции, характер изменений все же может быть определен путем вставки таких фаз покоя, когда для фракции меньше 0,05 мм рассчитывается скорость падения, равная нулю, а для фракции размером больше 0,05 мм — четверть, треть, половина и т. д. измеренной в неподвижном воздухе скорости падения в одинаковой

или возрастающей в направлении более грубых зерен мере. Равноценным с этим является и тот способ, когда скорость падения зерен меньше 0,05 мм оставляется неизменной и скорость падения других зерен повышается.

Однако вставление таких фаз не вызывает существенные изменения в формировании пиков. Сбег кривых остается идентичным, только пик пыли вырисовывается быстрее вследствие относительно более значительного уменьшения песчаной фракции (рис. 29).

Оба способа расчета в большей или меньшей мере соответствуют нашей цели, поэтому выбирается первый, более простой из них. Изменение продолжительности, «глубины», и порядка фаз покоя таит в себе множество возможностей, но оно неизбежно приводит к формированию пылевого пика.

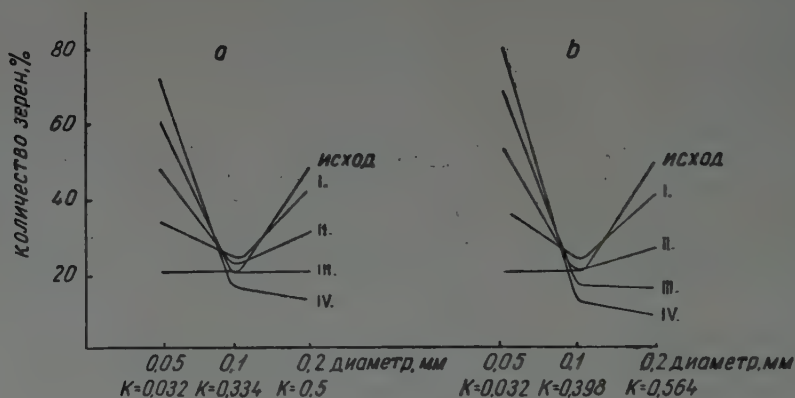


Рис. 29

В связи с этим возникает вопрос о том, какую роль играет выбранный способ расчета в формировании промежуточных пиков. Необходимо выяснить формирование характерных для переходных образований пиков 0,05—0,1 мм и 0,1—0,2 мм, так как из этого можно сделать вывод о составе исходного материала, или если это известно, то о возможном способе образования, и о связи с лёссом.

1. При одинаковом повышении скорости песчаных зерен (напр., в случае диаметра 0,1 мм с 167 см/сек. до 177 см/сек., в случае диаметра 0,2 мм с 250 см/сек. до 260 см/сек) пылевой пик быстрее сформируется, но в области песчаной фракции смещение не наступает. Рис. 29 изображает подобный этому расчет.

2. Повышение скорости песчаных зерен в возрастающей мере (при диаметре 0,1 мм — с 167 до 177 см/сек., при диаметре 0,2 мм — с 250 до 270 см/сек) вследствие все более быстрого уменьшения количества более грубых зерен в отдельных случаях может вызвать отсутствие пика 0,1—0,2 мм.

3. Применяя вместо приведенных в пунктах 1 и 2 сложных расчетных схем измеренные в неподвижном воздухе скорости падения (рис. 28 и 29), в крайнем случае впадаем в ту ошибку, что формирование пика 0,1—0,2 мм выказываем с меньшей, а формирование пика 0,05—0,1 мм — с большей вероятностью, чем они в натуре эвентуально сформируются. Уделяя внимание специфичности нашей точки зрения, это обстоятельство даже можно считать благоприятным, так как при знании местных материалов с большей уверенностью можно обособить материалы, из которых, напр., образование двухпикового лёссового песка — при однообразном, не очень изменчивом строении — выведено. При помощи этого способа более надежно можно установить, можно ли сравнить образование лёссового песка с образованием осаждающегося в ранней фазе пылевого песка. Если это не оказывается возможным, данное образование может иметь только *смешанное, неоднородное* (катанное-взвешенное) строение.

Где и когда наступают в пространстве и во времени отдельные фазы развития, зависит от транспортной способности ветра. Пыль, прибывшая в 1941 г. над территорией Венгрии, попадала под господством условий осаждения в очень поздней фазе развития. Ветер, обладающий большей транспортной способностью, принес бы более грубый, соответствующий прежней фазе развития материал. Следовательно, ветер большей транспортной способности можно характеризовать тем, что отклонения покоя, относящиеся к данному участку пути, являются менее продолжительными или более редкими.

Что касается возникновения образований, а также расчетной схемы, относящейся к развитию элементарной фазы осадкообразования, были учтены следующие возможности. Расчетная схема в конечном итоге годится для определения принципиально возможных фаз превращения выдутых обломков или хоть для того, чтобы, исходя из конечного продукта, исполнить расчет в обратную сторону.

С целью расчета был проанализирован пустынный песок, происходящий из Ливии. Были определены главнейшие фазы развития песка, а также его гранулометрический состав, с пересчетом на весовые проценты. Относительно переходных образований мы пришли к результату, что гранулометрическая ассоциация, соответствующая лёссовому тонкозернистому песку (лёссопеску), является образованием, закономерно появляющимся на позднем участке пути взвешивания, до формирования пылевого максимума. Лёссовый тонкозернистый песок обладает *однородным строением*, т. е. о сочетании материалов существенно отличающего гранулометрического состава и различного происхождения в связи с его образованием не может быть речи. Это образование возникает посредством повторяющихся волн

дальних ветров с значительной транспортной способностью, или же ветров с небольшим радиусом действия и транспортной способностью. Вследствие этих двух принципиально возможных, но противоречивых обстоятельств, изучение лёссового тонкозернистого песка не может решать вопрос о происхождении лёсса.

Совершенно иначе обстоит дело с лёссовым песком, в тесном смысле : с двухмаксимумовым лёссовым песком, ибо расчет свидетельствует о том, что у взвешенного материала нет фазы развития, проходящей через состояние с двумя максимумами. Двумя максимумами может обладать только выдутый материал. Исследованный песок оказался двухмаксимумовым, однако после вычисления одного или двух круговоротов он «преобразовался» в одномаксимумовый песок.

Таким образом очевидным является то, что в данном случае не может быть речи об однородном строении, т. е. о сочетании материалов *незначительно отличающегося* гранулометрического состава и происхождения. Это образование имеет *смешанное*, неоднородное строение, значит оно образовалось путем смешивания или переслаивания катанного сыпучего песка местного происхождения и привнесенной из более удаленных местностей сыпучей пыли. Следовательно, если в качестве перехода между сыпучим песком и лёссом встречается подобное образование, то о связях развития — в обычном смысле — не может быть речи, так как лёссовый материал, присутствующий в лёссовом песку, имеет чужое происхождение. Здесь имеем дело с инфильтрацией инородного материала. Это же относится и к песчаному лёссу.

Двухмаксимумовые разновидности лёссового песка особенно часто встречаются в вертикальных переходах между сыпучим песком и залегающим над ним лёссом. Об образованиях горизонтального перехода пока не имеется достаточного количества данных, по имеющимся сведениям здесь чаще встречается одномаксимумовый лёссовый песок. Одномаксимумовые разновидности лёссового песка не обладают признаками, принципиально исключающими возможность однородного строения, следовательно смешанное строение, т. е. допущение смешивания песка местного происхождения и пылевого материала дальнего происхождения, и что отсюда дальше следует — допущение дальнего происхождения присутствующего на одной стороне перехода лёсса — не является обязательным.

Значит, обе возможности существуют. Иначе обстоит дело, если придется решать вопрос о том, могли ли образоваться лёссовые пески известного гранулометрического состава из материнских отложений, возможных в плейстоцене Венгрии. Однако этот вопрос требует дальнейшего обстоятельного изучения, связанного с многочисленными исследованиями материалов.

РЕЗЮМЕ

Данная статья рассматривает законы золотого осадкообразования в отражении осадкообразующей среды. Кёльбль установил, что скорость осаждения кварцевых зерен в воздухе, ниже диаметра 0,05 мм поразительно замедляется и что эта критическая величина зерен совпадает с верхним лимитом преобладающей величины лёссовых зерен.

Явление замедления осаждения можно объяснить возрастанием сопротивления среды. Значение сопротивления в конце концов зависит от величины движущей силы, то есть — при предположении постоянного тяготения — примерно от величины диаметра зерна. Однако движущая сила является функцией также величины тяготения; из этого следует, что, напр., при идентичной плотности воздуха, но при десятикратном тяготении критическая величина диаметра соответствует диаметру 0,023 мм, обозначающему десять раз меньшую массу.

Во время взвешивания зерна по сравнению с восходящими газовыми молекулами за исключением некоторых предельных случаев постоянно падают. В случае зерен различных диаметров взаимные отношения путей отдельных зерен определяются скоростью течения. В случае вихревого течения, течение молекул время от времени находится в невыгодном положении и не исполняет подъем, и поэтому некоторая часть зерен — в первую очередь, крупные зерна — осаждается. В текущем на значительной высоте воздухе это является неизбежным спутником транспортировки, приводящим к сортированию тонких зерен. При знании скорости осаждения и исходного гранулометрического состава зерен можно определить ход сортирования.

Существенным является то обстоятельство, что в то время, как катанные зерна движутся только в плоскости местности, взвешенное зерно — вследствие своего подъема — попадает над воздушной зоной, в которой оно после осаждения подвергается дальнейшему распределяющему действию. Этот процесс имеет место в зоне осаждения и вызывает фациальные изменения лёсса с волнистым залеганием.

Современные падения пыли имели место на местах встречи различных ветровых систем. В пыли, выпавшей в 1941 г. на территории Венгрии, самостоятельно взвешенных зерен порядка глины не было, как на это указывают условия накопления. Нижнее ограничение преобладающей гранулометрической группы лёсса и сыпучей пыли (диаметром 0,01—0,02 мм) — в противоположность верхней, 0,05 мм-овой границе — можно объяснить не аэродинамическими явлениями, а особенностями гранулометрического состава, наследственными от выдутго материнского осадка.

Изучение изменений гранулометрического состава выдутго материала имеет большое значение с точки зрения выяснения происхождения и стратиграфической роли венгерских разновидностей лёсса. Ибо по мнению Кривана лёсс Венгрии преобладающей частью образовался из привнесенной издалека пыли, что противоречит господствующим до сих пор соображениям об исключительно местном происхождении лёсса.

На краях лёссовых слоев появляются т. н. переходные образования, связывающие лёсс с сыпучим песком. Необходимо решить вопрос о том, можно ли выявить на основании гранулометрического состава переходных образований: лёссового песка, лёссового тонкозернистого песка и песчаного лёсса некоторые явления смешивания, а именно присутствие дальней пыли, происходящей не из сыпучего песка. Ибо в данном случае о развитии из сыпучего песка, о предположенном Кадаром непосредственном местном происхождении не может быть речи.

Была разработана расчетная схема и — исходя из гранулометрического состава известного материала — вычислены принципиально возможные продукты развития. Было установлено, что картина гранулометрического состава, характерная для лёссового тонкозернистого песка, появляется в поздней фазе пути взвешивания и что смешивание в этом отношении не выявляется. В противоположность этому, о двухмаксимовом лёссовом песке и песчаном лёссе можно установить, что они образовались из близкого сыпучего песка и из привнесенной издалека пыли. Таким образом, на тех местах, где в горизонтальном переходе встречается подобное образование, там о развитии из сыпучего песка не может быть речи. Относительно одномаксимового песка и песчаного лёсса требуется проведение дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. KÖLBL, L.: Über die Aufbereitung fluviatiler und äolischer Sedimente. Min. u. Petr. Mitt. Leipzig 1931.
2. KÖLBL, L.: Studien über den Löss. Mitt. d. geol. Ges. in Wien 1930.
3. UDDEN, I. A.: The mechanical composition of wind deposits. Augustana Library Publication 1898.
4. COSSENI, C. W.: Der Anteil des Staubes an der Bildung der Sedimentgesteine. VDI Zeitschr. d. Ver. Deutscher Ingenieure Düsseldorf, 1953.
5. GRASBERGER, H.: Der Aufbau der Böden. Mit einem Anhang über die Kornzusammensetzung des Betons. Die Wasserwirtschaft XXVI. Jg. Wien 1933.
6. BOCÁRDI, I.: A hordalékmozgás elmélete. (Теория движения наносов.) Akadémiai Kiadó, Budapest 1955.
7. SWINEFORD, A. and FRYE, I. C.: A mechanical analysis of windblown dust with analyses of loess. Am. Journ. of Science vol. 243, 1945.
8. BACSÓ, N.: Porhullás Magyarországon 1941. február 1-én. (Падение пыли в Венгрии 1 февраля 1941 г.) Az Időjárás XVII. évf. Budapest 1941.
9. MIHÁLTZ, I.: Az 1941. évi porhullás. (Падение пыли 1941 г.) Földtani Közlöny, LXXXV. k. Budapest 1955.
10. SCHAFARZIK, F.: Az 1901. március 11-i porhullásról. (О падении пыли 11 марта 1901 г.) Földtani Közlöny XXXI. k. Budapest 1901.
11. RÓNA, Zs.: Magyarország éghajlata. (Климат Венгрии.) Budapest 1909.
12. RÓNA, S.: Sandregen in Ungarn. Meteor. Zeitschrift 1896.
13. KRIVÁN, P.: Die erdgeschichtlichen Rhythmen des Pleistozänzeitalter. Acta Geologica II. fasc. 1—2. Budapest 1953.
14. KRIVÁN, P.: A közép-európai pleisztocén éghajlati tagolódása és a paksi alapszelvény. (Климатическое расчленение средневропейского плейстоцена и лёссовый разрез у с. Пакш.) M. Áll. Földtani Int. Évkönyve, XLIII. k. Budapest, 1955.
15. MIHÁLTZ, I.: A Duna—Tisza köze déli részének földtani felvétele. (Геологическая съемка южной части области между Дунаем и Тисой.) M. Áll. Földtani Intézet Évi Jelentése. Budapest, 1950.
16. MIHÁLTZ, I.: La division des sédiments quaternaires de l'Alföld. Acta Geologica, II, fasc. 1—2. Budapest, 1953.
17. KÁDÁR, L.: A lösz keletkezése és pusztulása. (Образование и разрушение лёсса.) Közlemények a Debreceni Kossuth Lajos Tudományegyetem Földrajzi Intézetéből. Debrecen, 1954.
18. KÁDÁR, L.: Hozzászólás Kriván P.: „A pleisztocén földtörténeti ritmusai. Az új szintézis” c. előadásához. (Выступление к докладу П. Кривана: «Историческо-геологические ритмы плейстоцена. Новый синтез».) МТА. „Alföldi kongresszus” anyagából. Budapest, 1953.
19. BULLA, B.: Hozzászólás Kriván P.: „A pleisztocén földtörténeti ritmusai. Az új szintézis” c. előadásához. (Выступление к докладу П. Кривана: «Историческо-геологические ритмы плейстоцена. Новый синтез».) МТА. „Alföldi kongresszus” anyagából. Budapest, 1953.
20. BULLA, B.: Általános természeti földrajz. (Всеобщая естествогеография.) Budapest, 1954.
21. MIHÁLYI—LÁNYI, I.: Klasszifikáció венгерских разновидностей лёсса и прочих образований сыпучей пыли. Acta Geol. II, fasc. 1—2, 1953.
22. VENDL, A., FÖLDVÁRI, A., TAKÁTS, T.: A budapestkörnyéki löszről. (О лёссах окрестности г. Будапешт.) Mat. Term. tud. Értesítő, LII, Budapest, 1934.

DIE ÄOLISCHE SEDIMENTATION

L. MOLDAVI

Zusammenfassung

Der vorliegende Absatz untersucht die Gesetze der äolischen Sedimentation im Spiegel der Eigenschaften des Sedimentationsmediums, mit Berücksichtigung der Angaben der rezenten Stauffälle und Lössuntersuchungen. KÖLBL stellte fest, dass die Ablagerungsgeschwindigkeit der Quarzkörnchen in der Luft sich unter einem Diameter von 0,05 mm auffallend vermindert. Dies hat zur Folge, dass sich die Schwebneigung dieser Körnchen in erhöhtem Masse

steigert, diese Körnchen sind daher in der Lage, eine Zeitlang schweben und z. B. nach Ausblasung eines gemischtkörnigen Sandes sich abgesondert, unter besonderen Verhältnissen ablageren zu können. Diese kritische Korngrössengrenze fällt mit der oberen Grenze der vorherrschenden Korngrösse des Lösses überein.

Das Phänomen der Verlangsamung der Ablagerung kann durch die Zunahme des Widerstandes des Mediums erklärt werden. Die Grösse des Widerstandes hängt ja schliesslich von der Grösse der Bewegungskraft, also bei Voraussetzung einer beständigen Gravitation von der Grösse des Korndurchmessers, von der Masse des Körnchens ab. Die Bewegungskraft ist aber nicht nur eine Funktion der Kornmasse, sondern auch der Grösse der Gravitation. Es geht daraus hervor, dass bei einer identischen Luftdichte, aber einer aufs Zehnfache erhöhten Gravitation der kritische Wert des Durchmessers mit dem der zehnmal kleineren Masse entsprechenden Wert, d. h. 0,023 mm, im Falle einer zehnmal kleineren Gravitation aber mit dem Werte 0,11 mm übereinstimmt, was im gegebenen Falle die Verschiebung der vorherrschenden Korngrössengrenze des sich bildenden Lösses und auch die Veränderung seiner Masse verursachen muss.

Da das Schweben der Körnchen durch die Abstossung der Gasmoleküle hervorgerufen wird, ist es durch die Strömungsrichtung beeinflusst. Im Verhältnis zu den aufwärtsströmenden Gasmolekülen sind die Körnchen in einem steten Fallen, ausgenommen die Strömung mit einer unendlich grossen Geschwindigkeit oder den Fall einer unendlich kleinen Korngrösse. Bei einer seitwärtigen oder senkrechten (aufwärts gerichteten) Strömung bedingt ebenfalls die Strömungsgeschwindigkeit die steigende oder absinkende Bewegungsrichtung und im Falle von Körnchen mit verschiedenem Durchmesser das gegenseitige Verhältnis der einzelnen Kornbahnen.

Im Falle einer Wirbelströmung hat die zeitweilig nachteilige Lage der Molekularströmung zur Folge, dass ein Teil der Körnchen, u. zw. in erster Reihe die grösseren Körnchen, ohne hinreichende Hebekraft bleiben und ihre Weiterbeförderung daher aufhört. In der in grosser Höhe dahinströmenden Luft tritt dies unvermeidlich ein und verursacht die allmähliche Sortierung und Segregation der feineren Körnchen. Auch in dieser Hinsicht wird der Fortgang der Sortierung vom Verhalten der Körnchen mit einem guten Schwebvermögen — also mit einem Durchmesser unter 0,05 mm — ausdrücklich betont. Wenn wir die Ablagerungsgeschwindigkeit und die ursprüngliche granulometrische Zusammensetzung kennen, kann der Fortgang der Umwandlung der granulometrischen Zusammensetzung bestimmt werden.

Der wesentlichste Unterschied zwischen den durch schwebend und gerollt transportierten Körnchen zurückgelegten Bahnen besteht darin, dass während das gerollte Körnchen sich nur in der Ebene des Terrains bewegt, das schwebende Körnchen zufolge seines Emporsteigens über eine gewisse Luftzone gelangt, in welcher es nach Beginn seiner Sedimentierung einer weiteren bewegend, anordnenden Tätigkeit ausgesetzt ist. Diese anordnende Tätigkeit spielt sich in der Ablagerungszone ab und führt unter dem Einfluss der hier wirkenden Faktoren zu bisher ungeklärt gebliebenen Faziesänderungen des Lösses: in den hochgelegenen Abschnitten erscheint ein gröberkörniger, in den tieferliegenden Abschnitten aber ein feinerkörniger Löss. Das Zustandekommen dieser Lössarten kann nur erklärt werden, wenn wir voraussetzen, dass die einstige Staubs substanz von der in der Höhe dahinströmenden Luft transportiert wurde und unter diesem Luftstrom, in der Sedimentationszone, eine sog. sortierende Strömung wirkte, deren Intensität von den morphologischen Verhältnissen abhängt. Einzelne, bei den rezenten Staubbällen beobachteten Phänomene beleuchten die in der Sedimentationszone vor sich gehenden Vorgänge ebenfalls in ähnlichem Sinne.

Die rezenten Staubbälle treten am Treffpunkt verschiedener Luftsysteme auf. Laut den Untersuchungen von MIHÁLTZ konnte im Laufe des Staubballes von 1941 in Ungarn festgestellt werden, dass seine Intensität und die durchschnittliche Korngrösse in der Richtung des transportierenden Windes abnahm. Die Verminderung der Korngrösse weist aber auch darauf hin, dass innerhalb der Gruppe der gut schwebenden Körnchen mit einem Durchmesser unter 0,05 mm eine nur schwer zerlegbare, sich absondernde Gruppe — mit einer unteren Grenze von 0,02 mm — angenommen werden muss. Die Analyse der herabgefallenen Staubbkörner bestätigt weiterhin, dass im Staube Körnchen der Grössenordnung des Tones selbständig schwebend nicht vorhanden waren, diese trafen hier den grösseren Körnchen angehaftet ein. Es kann als eine allgemeine Regel festgestellt werden, dass die untere Grenze der vorherrschenden Korngrösse des Lösses und des fallenden Staubes (0,02 bis 0,01 mm \varnothing) nicht auf ein aerodynamisches Phänomen, sondern auf eine vom ausgeblasenen Muttersediment ererbte Eigenschaft der granulometrischen Zusammensetzung zurückgeführt werden kann.

Vom Gesichtspunkte der Klärung des Ursprungs und der stratigraphischen Rolle der Lössarten Ungarns hat auch die Untersuchung der Veränderungen der granulometrischen Zusammensetzung des ausgeblasenen Materials eine gewisse Bedeutung. Nach der Ansicht von KRIVÁN entstand der Löss von Ungarn aus vorherrschend aus ferngelegenen Gebieten

herbeigeführtem Staub und einer kleinen Menge von beigemischtem lokalem Sand, was zu der bisherigen, einen ausschliesslich lokalen Ursprung voraussetzenden Auffassung in schroffem Gegensatz steht. Am Rande der Lössschichten treten sog. Übergangsformationen auf, welche den Löss mit dem Flugsand verbinden. Laut KÁDÁR stellt diese Verbindung einen augenscheinlichen Beweis des lokalen Ursprungs dar: nach seiner Auffassung entstand der Löss aus dem Staube, welcher aus dem Flugsand ausgesiebt wurde.

Vom Gesichtspunkte der Sedimentation muss jene Frage entschieden werden, ob auf Grund der granulometrischen Zusammensetzung der an der Grenze zwischen dem Flugsand und dem Löss auftretenden Übergangsbildungen, d. h. des lössigen Sandes, des lössigen Feinsandes und des sandigen Lösses das von KRIVÁN angenommene Vermischungsphänomen, d. h. die Vermischung des aus der Ferne stammenden Staubes und des lokalen Sandes nachgewiesen werden kann.

Zur Durchführung dieser Untersuchung musste die während des Transportes stattfindende Veränderung der granulometrischen Zusammensetzung auf eine Rechenoperation zurückgeführt werden. Aus der granulometrischen Zusammensetzung einer bekannten Substanz ausgehend wurden mit Benützung der hier veröffentlichten Methode die prinzipiell möglichen Umwandlungsprodukte des ausgeblasenen und schwebend transportierten Materials berechnet. Auf Grund dessen konnte festgestellt werden, dass die für den lössigen Feinsand bezeichnende granulometrische Zusammensetzung in der späten Phase des Schwebens auftritt. Vom zweihöckerigen lössigen Sand und sandigen Löss hat es sich dagegen erwiesen, dass sie durch die Vermischung des aus der Nähe stammenden Flugsandes und des aus der Ferne herbeitransportierten Staubes entstanden. Wenn also zwischen dem Löss und dem Flugsand in einem horizontalen Übergange eine zweihöckerige Formation auftritt, kann dort von einer Entwicklung aus dem Flugsand keine Rede sein; in diesem Falle kann das Staubmaterial des Lösses nur aus einer grösseren Entfernung herbeigebracht worden sein. Den einhöckerigen lössigen Sand und sandigen Löss, sowie die Bewertung eines solchen Überganges betreffend müssen aber noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

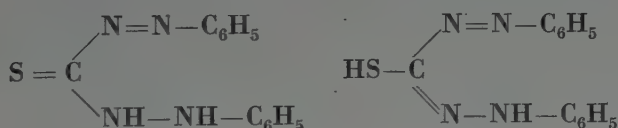
THE GEOCHEMICAL INVESTIGATION METHOD UTILIZING HEAVY METAL CONTENTS OF RUNNING WATERS

By

Á. BERCH, A. Z. T. GEDEON and L. STEGENA

GEOPHYSICAL SURVEY OF HUNGARY

The study of the heavy metal content of running waters as a geochemical method of ore prospecting, as evolved by VOGT, ROSENQUIST, SERGEIEFF and HUFF, has become widely spread in the last decade. The heavy metal content of natural waters is exceedingly small and demands a very sensitive analytical method. The use of organic reagents, forming coloured complexes with the elements in question, was found to be most appropriate. One of the most frequently used reagents, also adopted by the named authors, is diphenylthiocarbazone (dithisone):



Dithisone forms, depending on the pH of the solution, a reddish-coloured inner complex with a number of metallic elements. The reagent itself is water-insoluble, as well as its complexes with heavy metals. On the other hand, the complexes with alkali metals are soluble in water. For analytical purposes the reagent is used in chloroformic or carbon tetrachloridic solution. On shaking the water sample under investigation with the solution of the reagent in organic solvent, the dithisone and complexes remain in the organic phase if the medium is acidic or neutral. The organic phase shows simultaneously the green colour of dithisone and the red of the complexes, so that the colour of the solution shifts with increasing metal content from green through bluish green, greenish blue, blue, bluish purple and purple to red.

In alkaline solution the excess dithisone forms water-soluble alkali dithisonate. After the dissolution of the latter only the red heavy metal dithisonates are left in the organic phase.

For field analytical purposes the first, so-called mixt colour method, performed with a reagent whose pH was fixed mildly acid by means of a buffer solution, was revealed to be most useful, as it is more easy to observe colour shades than colour intensities with the naked eye. After the fixing of an appro-

priate pH and using masking reagents the method can be made specific for one or more metals.

If the simultaneous determination of the heavy metals to be reckoned with (Ag, Sn, Cu, Zn, Pb) is needed, it is best to fix the pH of the solution at about 8. The measurements published by WELCHER refer to cyanide buffer. The use of sodium acetate buffer is more convenient. However, according to our examinations, the latter causes a shift of the concentration curves towards lower values of pH, and therefore a fixing of pH at 5,5 to 6,5 is necessary.

In our investigations we have determined the total heavy metal content by using sodium acetate buffer. The methods of ore prospecting by water analysis mentioned in literature, recommend as a first step the investigation of larger rivers. In the regions revealed to be positive, the origin of the anomaly is determined by continuing the work upstream. However, the variation of the heavy metal content of the rivers in most cases is not quite as simple as that, as it does not depend solely on natural dilution. According to the studies of HEIDE, SZÁDECZKY-KARDOSS and others, pH and redox potential play important parts as well as sorptive processes, ion-exchange and biological factors. The investigations described below have corroborated these opinions. Because of this, certain alterations of the prospecting method were necessary.

In Table I the average heavy metal content of some North American rivers was compared with the heavy metal content of some of the rivers of the Carpathian Basin, as determined by the dithisone method.

Table I

River	Heavy metal content determined by the dithisone method Expressed in Zn p. p. m.	Author
Average of some North American rivers	0,1—0,02	HUFF
Danube at Budapest	0,026	Authors of this paper
Tisza at Szolnok above the Zagyva mouth.....	0,0011	Authors of this paper
Zagyva at Szolnok	0,012	Authors of this paper
Tisza at Szolnok below the Zagyva mouth	0,0020	Authors of this paper

The heavy metal content of the two accumulative streams of the Carpathian Basin, Danube and Tisza, as well as that of the Zagyva, accumulative river of the Mátra Mountains, the region selected for more detailed study can be regarded as zero value, fixing the smallest amount of heavy metal content that must be yet demonstrated. According to the method of ROSENQUIST and VOGT the sensitivity of the analysis has to be kept around this value. The concentration of the

Tisza is smaller, that of the Zagyva is about equal to the average given by HUFF. This is why we used the method of HUFF, adequate for the demonstration of similar concentrations, investigating the greater accumulative creeks of the Mátra Mountains. At this sensitivity the creek water analyses have — contrary to expectations — proved to be negative. No concentration exceeding that of the Zagyva was found, with the sole exception of the creek, running through the ore mine and flotating works in the environs of Gyöngyös, this creek being rich

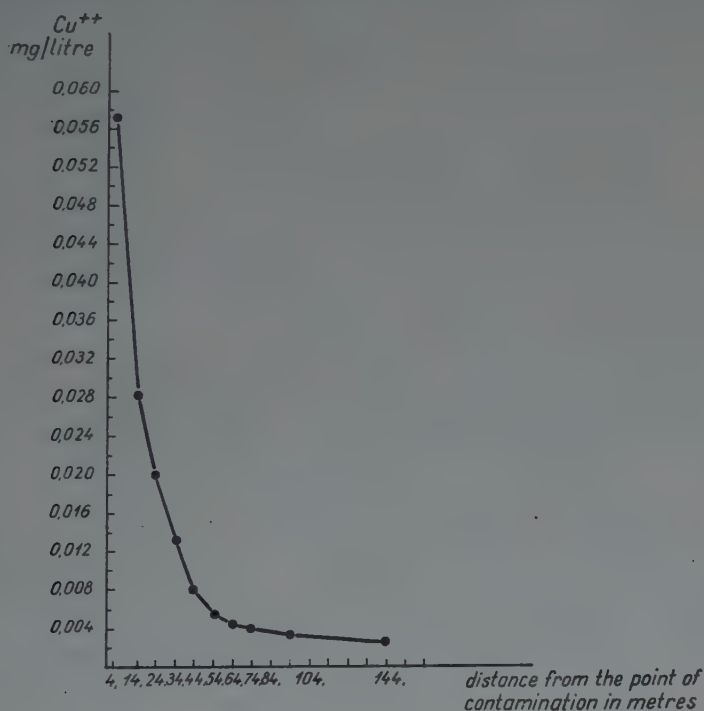


Fig. 1

in metal ions. As a number of ore dikes and stocks are known at different points of the Mátra Mountains, the negative results can be interpreted in two ways. Either the metal ions do not dissolve at all, or they are extracted from the creek water by some secondary effect after dilution. To solve this dilemma an experiment of artificial contamination was conducted in one of the negative creeks. A solution containing 0.23 mg Cu^{++} per 100 millilitre was allowed to drip continuously into the creek for six hours and the Cu^{++} concentration of the water was examined at some points downstream (Fig. 1).

Four meters downstream from the point of contamination the water carried 0.05714 mg Cu^{++} per litre, whereas at a distance of 54 meters the concentration decreased to 0.00571 mg per litre. With other words, the Cu^{++} content

dropped to one tenth within the first fifty metres. There was no perceptible change in the amount of water carried by the creek.

The experiment was repeated on a creek "naturally" contaminated i. e. flowing through a dike zone. The result was the same; heavy metal content exhibited a sharp rise after crossing the dike, but some 100 metres below the heavy metal ions were found to be missing.

It is seen in Fig. 1 that at a distance of 34 to 44 meters from the point of contamination the concentration decreases below the value found in the chief

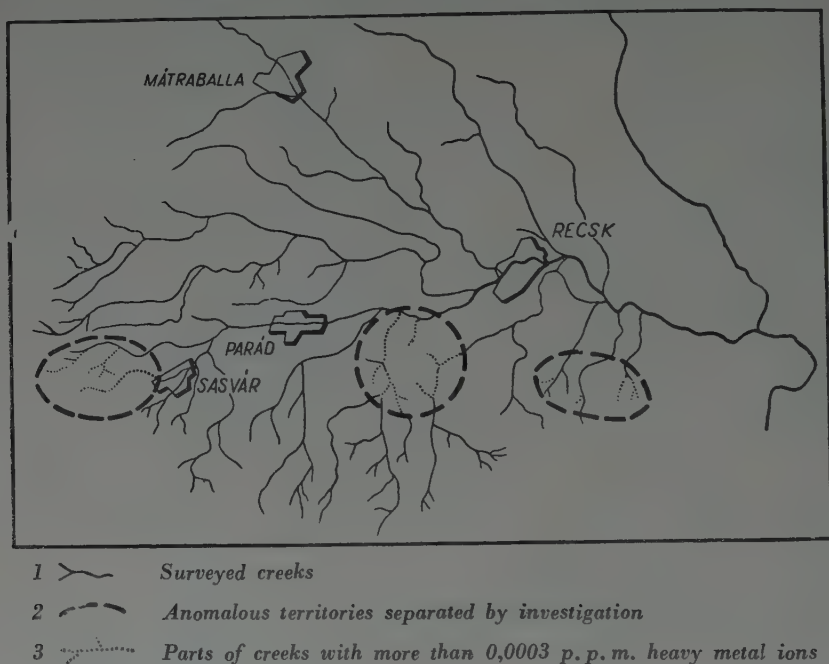


Fig. 2

water collector, the Zagyva river. Because of this it was necessary to increase the sensitivity of the method. The individual creeks were examined at intervals of 200 metres, with a process sensitized for concentrations as low as 0,0003 mg Zn per litre by using more diluted dithisone and bigger samples of water. The results are seen in Table II, and Fig. 2. Three areas characterized by elevated heavy metal content of the creeks are conspicuous. According to available geological information, all of the three outlined areas are actually ore-bearing. The method thus altered is adequate for the purposes of semi-regional prospecting in the nearer environment of ore bodies. More detailed data can be perhaps expected from soil analysis.

Further experiments were carried out in order to determine the modes by which the heavy metals enter the water (1), and the causes of downstream metal ion concentration drop (2).

(1) The heavy metal ions reach the creek either through the surrounding ground water, or by immediate contact of the water with ore outcrops. The first mode — the infiltration of ground water — was found to be the far more important one. Table II shows the results of three analyses, carried out at three successive dates, on one of the Mátra Mountains creeks of smaller heavy metal concentration. It is observed that the varying quantity of the carried water by one order of magnitude hardly influences concentration. The amount of drained heavy metals is, accordingly, essentially greater in flood times.

Table II

Date of analysis 1955	25, Oct.	29, Nov.	13, Dec.
Quantity of rainfall in the last 14 days preceding measurement, mm	99	20	4
Water carried, litre per minute	88	15	8
Heavy metal concentration, mg per litre	0,111	0,125	0,153
Drained heavy metal quantity, mg per minute..	9,8	1,88	1,22

If the creek water accumulates heavy metal ions by direct contact with ore outcrop, a decrease of concentration should succeed the increase of water quantity and the conjugate increase of flow velocity. The concentration increase observed demonstrate the so-called "drainage effect" introduced by OSTLE on the basis of his creek water examinations for uranium. The successive rains tend to drive out by hydrostatic means the more ancient ground water which accumulated the heavy metals out of the rock crevices. The latter type of water migrating through the subsoil enters the creek at the times of rains and raises the heavy metal content.

The described drainage effect is favorable from the point of view of running water analysis, as the results obtained do not only represent the immediate surface but, because of the mobility of waters, the deeper zones as well. Thus a picture representing a larger area is obtained, which is apt to signalize the presence of an ore body even at greater distances.

(2) Another very important feature as regards our method is the disappearing — from the creek water — of the heavy metal ions dissolved at ore outcrops.

The phenomenon may be attributed to one or more of the following causes :

- a) Chemical reaction with substances dissolved in the creek water.
- b) Precipitation caused by the changes in pH and redox potential on moving from ground water into creek water.
- c) Processes of ion exchange : adsorption at the creek bed, or on the sur-

face of suspended colloids, or incorporation into the lattice framework of silicate minerals.

One of the chemical reactions possible for heavy metals is the precipitation by the sulphide ion content of creek water. If the disappearing of the ions is the result of such a simple process, the reagent must be in excess of the metal ions to be neutralized. Therefore a concentration decrease proceeding with time is to be expected. The amount of metals to be demonstrated should consequently drop on longer storage, i. e. after the elapsing of the time necessary for the reaction. Samples of some creeks were collected from around the locality of dissolving of the heavy metals and stored for a longer time. At intervals the concentration was checked. The amount of heavy metals demonstrated by dithisone showed no perceptible drop even after some days. The negative result of the experiments excludes the possibility of the acting of any external reagent.

Another cause may be the difference in pH and redox potential of creek and ground water. The Mátra Mountains are covered throughout with leafy forests producing a forest soil with great humic acid content. The acid pH prevailing therein is favourable for the dissolution of heavy metals. Because of the higher pH values characterizing the creeks, the redeposition of metals of positive redox potential (as e. g. Cu) is to be expected. It is, however, assumed that this effect is of smaller consequence as the concentrations and redox potential changes involved are too small.

According to our investigations, the irreversible ion-exchange processes play an important part indeed. The heavy metals filtered into the creek are bound to, or exchanged by, the great amount of inorganic colloids, partly by superficial or intramolecular adsorption, partly built into clay mineral lattices. HEIDE — in connection with his work concerning the heavy metal content of the Saale River — established that suspended mud carries several times as much heavy metal than the water itself. The adsorptive capacity of the argillaceous wood soil of the Mátra Mountains is about 10 to 40 mg equivalent of heavy metals per 100 g of soil; it is consequently able to adsorb e. g. 0,6 g of Cu^{++} . The heavy metal concentrations observed in the creeks are smaller by several orders of magnitude. It is considered most probable, according to our investigations, that most of this metal amount is bound irreversibly, by incorporation into the crystal lattices.

25-gram samples of three wood soil types from the Mátra Mountains were shaken for 30 min with 100 ml of room-temperature water, freed previously of heavy metals by dithisone reaction. After treating the suspension with the centrifuge, the amount of dissolved heavy metals was determined with dithisone. After decanting, the soil samples were shaken out five times more with 100 ml of water, under identical circumstances, and the amount of dissolved heavy metals was determined each time. The fourth dose of water was contaminated with 50 μg of Cu^{++} . The results are seen in Table III.

Table III

	Heavy metal content of washing water, expressed in $\mu\text{g Cu}^{++}$		
	Soil I	Soil II	Soil III
1st washing	2,1	3,3	6,3
2nd ,,	3,5	3,8	6,8
3rd ,,	3,2	4,5	7,0
Contamination with 50 μg of Cu^{++}			
4th washing	4,9	9,0	16,1
5th ,,	3,2	4,9	14,0
6th ,,	2,8	3,5	7,0

Of the 50 $\mu\text{g Cu}^{++}$ introduced only 2 μg was bound reversibly by soil No I, the rest of 48 μg was not gained back. Soil No II absorbed about 6 μg reversibly and 44 μg irreversibly. The corresponding values were 17 μg and 33 μg , respectively, for soil No III.

Fig. 3 illustrates the results of analyses along a creek, performed at times of different water level. The shape of the anomaly exhibited no lengthening in the flow direction when the quantity of carried water increased. Such increase, however, should have been expected in the case of superficial adsorption, as the ratio of heavy metals in solid and liquid phase should then have been determined by a constant distribution factor. In the latter case, a greater amount of heavy metals should occur in the liquid phase on a volume increase of the same, with only a slow compensation of the excess.

The data of Fig. 3 strikingly illustrate the drainage effect mentioned. The values measured at higher water level are in general somewhat greater. The maxima at 850 m is especially well-defined, because of a more intense invasion of metal-carrying ground waters after abundant rainfall.

To the water volume increase after rainfalls a twin effect must be attributed. One of them is the drainage effect just treated. The other one is the dilution of the heavy metal solution in the creek by rain water. The temporal variation of the heavy metal content of creek water is a function of the above counter-acting factors. A shower like rain will rather cause dilution, whereas a soft rain will involve an increase of drainage and a rise of concentration.

It was revealed by measurements carried out at intervals on certain points that no important part must be attributed to biological sorption and occasional bacterial activity. The analyses were repeated at a number of points between May 1st, 1955 and February 15th, 1956. The results showed no variation except that caused by changes in rainfall. The significant decrease of plant

activity within the said period did not affect the heavy metal content of the creeks. It can be stated, as a consequence of the results described that the sensitized method mentioned is to be used in every area where the ion-exchanging activity of argillaceous colloids must be reckoned with. The original form of the HUFF—ROSENQUIST process can be applied only where the quantity of dissolved heavy metals is great, or where the rocky river bed and clear water exclude the possibility of ion exchange processes.

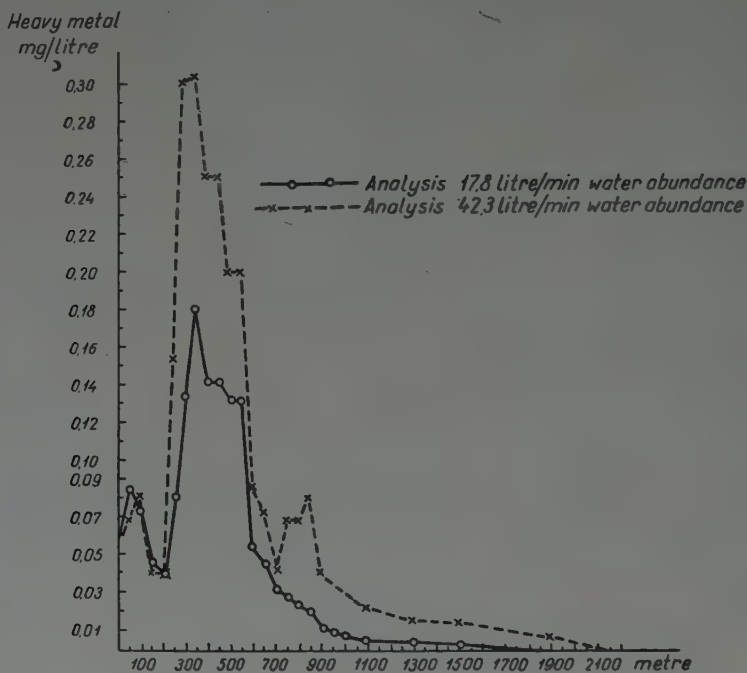


Fig. 3

Thanks are due to G. PANTÓ, B. JANTSKY, J. KISS and G. KISVARSÁNYI for their geological contributions and to M. POÓR for the help he gave in the field work.

SUMMARY

By investigations carried out in one of the ore-bearing districts of the Mátra Mountains, NE Hungary, the disappearance — within some 100 meters of the point of contamination — of heavy metal ions dissolved in the creeks was established.

As it has been demonstrated, the heavy metals found in creek water are not derived on immediate contact with the ore body, but rather from ground water that filtrates into the creek after migration through deeper soil horizons. The most important cause of the disappearing of heavy metal ions is the ion-exchange activity of inorganic colloides.

REFERENCES:

1. ROSENQUIST, A. M., VOGT, T.: Geokjemisk og geobotanisk malmleting V. Bettemelse av kobber i vannprøver analysemetoden. K. Norske vidensk selsk, Forh. 15, 22, 1943.
2. STARR, C. C.: Leaf samples as an aid to prospecting for Zinc. Western Miner., 22, 1943.
3. SERGEIEFF, E. A.: Water analysis for the prospecting of metallic ore bodies (in Russian). Razvedka Nedr, 12, 2, 1946.
4. LEACH, P.: Simple chemical tests to aid prospectors. Eng. Min. J., 148 (10), 78—9, 1947.
5. WELCHER, F. I.: Organic analytical reagents. D. Van Nostrand Co. Inc. New York, 1947.
6. HUFF, LYMAN C.: A sensitive field test for heavy metals in water. Econ. Geol., XII, 1948.
7. WEBB, MILMANN: Heavy metals in natural waters as a guide to ore. Bull. Inst. Min. Metal, 518, 1950.
8. LOVERING, T. S., HUFF, L. C. and ALMOND, H.: Dispersion of copper from the San Manuel copper deposit, Pinal County, Arizona. Econ. Geol., 45, 493—514, 1950.
9. CHISHOLM, E. O.: A simple chemical method of tracing mineralization through light non-residual overburden. Canad. Inst. Min. Metal., 53, 44—8, 1950.
10. MILLMANN, A. P.: Geochemical prospecting by the field analysis of surface waters. Mine and Quarry, 16, 145—148, 1950.
11. WARREN, DELAVault and IRISH: Improved dithionite field test for heavy metals in water. Geol. Soc. Am. Bull., 61, 12, 1533, 1950.
12. JAKOSKY, J. J.: Exploration geophysics. VIII. McGraw Hill, 1950.
13. HEIDE, F.: Geochemie der Süsswässer. Chemie der Erde, 16, 1952.
14. WEBB, J. S.: A review of American progress in geochemical prospecting and recommendations for future British work in this field. Bull. Inst. Min. Metal., 557, 1953.
15. KOCH, S.: A geokémia szerepe a földtani kutatásokban. (The role of geochemistry in geological research.) In Hungarian. Földtani Közlöny, LXXXIII, 1—3, 1953.
16. OSTLE, D.: Geochemical prospecting for Uranium. The Mining Magazine, XCI, 4, 1954.
17. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia (Geochemistry). In Hungarian. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1955.

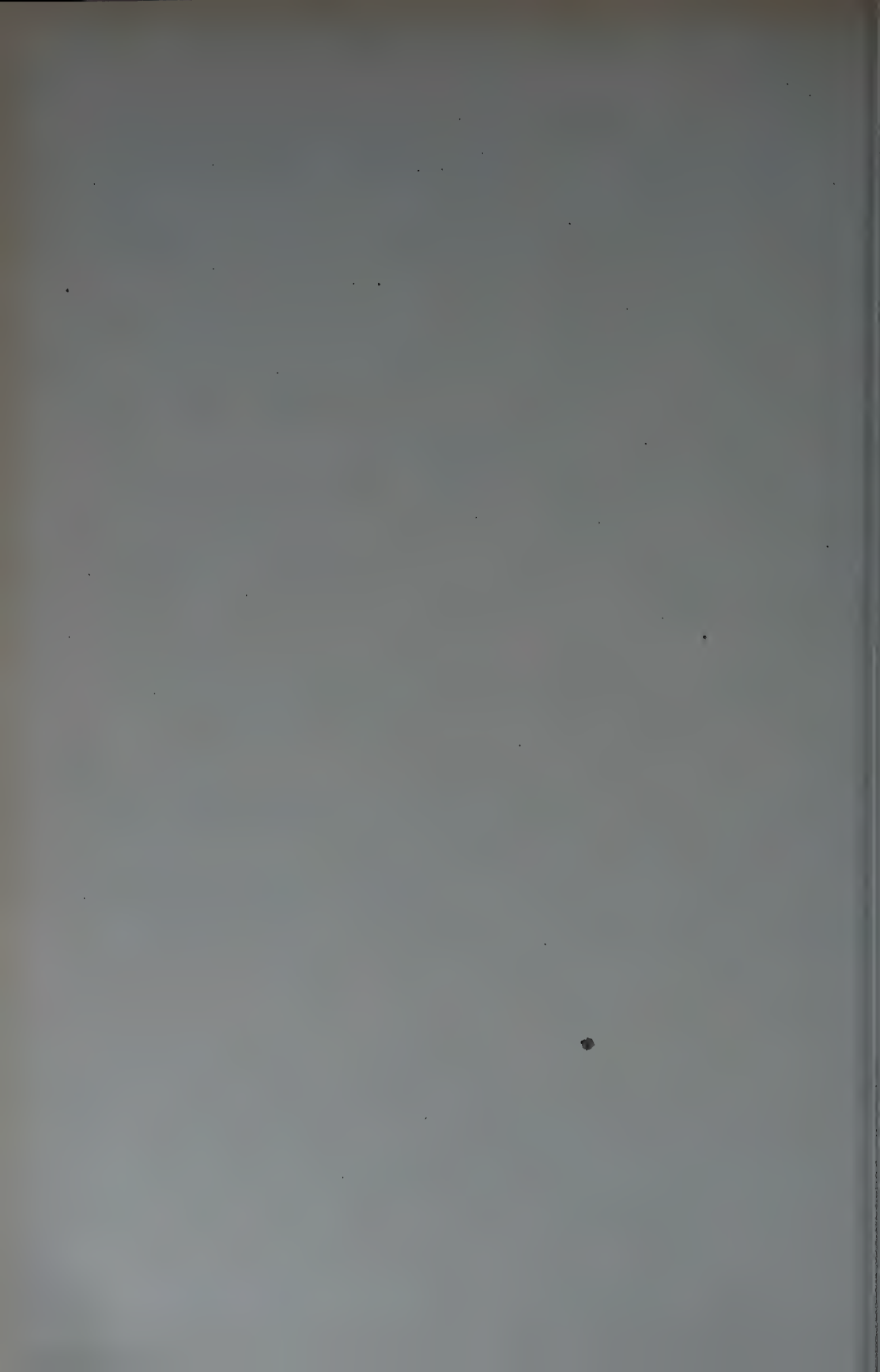
О ГЕОХИМИЧЕСКОМ СПОСОБЕ РАЗВЕДОК, ОСНОВЫВАЮЩЕМСЯ НА СОДЕРЖАНИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ТЕКУЧИХ ВОДАХ

А. БЕРГ, А. Ж. Т. ГЕДЕОН и Л. ШТЕГЕНА

Резюме

Согласно исследованиям, проведенным на одной из рудоносных территорий гор Матра, ионы тяжелых металлов, попадавшие в воду ручьев, в пределах несколько сот метров от места попадания снова исчезают из нее.

Тяжелые металлы по проведенным исследованиям попадают в ручья не путем растворения руд, непосредственно соприкасающихся с водами ручьев, а посредством грунтовых вод, проникающих на значительную глубину и попадающих оттуда в ручья. Причиной исчезновения тяжелых металлов прежде всего является ионообменное действие анорганических коллоидов.



STUDIES ON THE DEUTERIUM OXIDE CONTENT OF WATER SAMPLES FROM OILFIELDS

By

K. CZIKE and P. FODOR-CSÁNYI*

The deuterium oxide content of 31 water samples originating from the borings of different oilfields was determined.

As it was stated in our preceding paper [1], the D_2O content of water samples from borings was found to be generally higher than that of ordinary tap water. It was concluded thereupon that the waters of borings of the Great Hungarian Plain (Alföld) are of palaeomarine origin. This conclusion was also reached by E. SZÁDECZKY-KARDOSS [2] in an entirely different way. It was partly because of this that the study of the mentioned samples seemed of interest. Oil-field water studies are interesting furthermore, because the D_2O content of waters found with oil may yield some information as to the origin and migration of oil, the occurrence of oil being restricted to some well-defined strata. It was therefore attempted to establish a relationship between composition, age, sampling depth and D_2O -content of the water, in knowledge of the chemical composition of the same and of the geological age of the aquiferous horizon. It was further attempted in the course of experimental work to establish the superficial, vadose or mixed character of the waters.

Investigations of Japanese authors [3] have established the juvenile nature of some waters of volcanic origin. The D_2O -content of such waters never exceeded that of tap water: on the contrary, it was generally found to be somewhat smaller. A relationship between dry residuum, pH, temperature and density of the water and the concentration of certain ions was established. The density was found to be inversely proportional to the quantity of dry residuum and to acidity. It was similarly inversely proportional to temperature. Of the ionic concentrations only those of chlorine and calcium exhibited any regularity, being proportional to the density difference between sample and tap water.

As our samples were of non-volcanic origin, no density values smaller than that of tap water were to be expected. The density of sea water being, according to literature data as well as to our own results [1], higher by 2,3 to 3 γ than that

* In a former paper (Acta Geologica IV., 2, 1956) the author's name was erroneously written as "J. Fodor". Correctly it is "P. Fodor-Csányi".

of tap water, the samples investigated were expected to show a density excess if of marine origin.

Preparation of waters to be studied

The samples were prepared according to the method described in our previous paper [1]. The more oily samples were filtrated through active carbon. In this way part of the organic matter was eliminated by adsorption and the fluid became odourless.

The purifying of the samples has proven to be far more complicated and needing more time than that of water samples with small organic content. The samples had to be oxidated with permanganate and sodium peroxide for longer periods. The necessary degree of purity was then achieved by repeated distillation.

The density decrease effected by the individual steps of purification is illustrated by Table I.

Table I

		$\Delta\gamma$
Original density	0,998108	285
After distillation	0,997823	32
Boiling I.	0,997791	11,3
Boiling II.	0,997797	4,3
Oxydation with copper oxide	0,997754	0,5
Distillation	0,997749	0,9
Distilled water	0,997740	

Density determination. The float method of density determination was adopted [1] with tap water of Budapest—Csillebérc (essentially Danube water) for reference. Determinations were carried out at the temperature of 22,1° C.

Radioactivity measurements. The possibility of a detectable degree of radioactivity was considered to exist for all samples. The activity differences may have been characteristic of the vadose, superficial or mixed water types.

The sample to be studied was filled into a cylindrical container surrounding the GM-tube and located coaxially. In this manner the tube was entirely surrounded by the sample.

The dry residuum of the samples showing an activity exceeding that of the background was also investigated, this being carried out by means of an "end-on" counter. The small activity of the samples induced the authors to extend the period of the measurement to 15 to 30 minutes. To eliminate the effect of self-absorption the thickness of the dry residuum was held constant throughout.

The results of the above work are shown in Table II. The samples and the geological description of the aquiferous strata have been put at our disposal by courtesy of the Oil Prospecting and Producing Firm. The chemical analysis of the samples was carried out in the Laboratory for Oil Production.

Table II

Serial number	Name	Sign	Depth (metres)	Geologic age	Activity impulse/min	$\Delta\gamma$
1.	Szekrénylvölgy-1	Szv-1	282	Miocene	24/5	0
2.	Szekrénylvölgy-1	Szv-1	282	Miocene	206/30	0
3.	Szekrénylvölgy-1	Szv-1	294,5—321,2	Miocene	23/5	0
4.	Bogács	Bs-6a	465,5—400—405,9	Triassic	28/5	0,4
5.	Nagyfengyel	drinking water				
6.	Ostoros-1	Ot-1	0—758,5	Triassic	28/5	0,4
7.	Görgeteg-Babolcsa	GB-5	1004—1280	Upper Pannonian	90/15	0,6
8.	Bázakerettye	B-301	1205—1208	Lower Pannonian	29/5	0,9
9.	Lovászi	L-19	1037—1042,5	Pannonian	155/30	0,9
10.	Bázakerettye	B-283	1160—1172, 1180—1194	Pannonian		1,0
11.	Bázakerettye	B-129	1194—1198	Pannonian		1,0
12.	Lovászi	L-78	1214—1220	Pannonian		1,0
13.	Lovászi	L-4	1268—1278	Lower Pannonian	28/5	1,1
14.	Lovászi	L-362	1287—1293	Pannonian		1,4
15.	Bázakerettye	B-300	1338—1342	Lower Pannonian	26/5	1,4
16.	Lovászi	L-183	1401—1405, 1406—1413, 1415—1422	Lower Pannonian	28/5	1,4

Table II (Continued)

Serial number	Name	Sign	Depth (metres)	Geologic age	Activity impulse/min	$\Delta\gamma$
17.	Nádudvar	Nu-10	1639-1642	Lower Pannonian	25/5	1,5
18.	Nádudvar	Nu-5	1801-1798	Lower Pannonian	25/5	1,6
19.	Hahót	H-55	1403-1423,5	Lower Pannonian, Miocene, Sarmatian, Tortonian	210/30	1,8
20.	Szolnok	Szo-7	2032-2057	Miocene		2,0
21.	Nagylengyel	NL-16	1962,5-1987,5	Tortonian and Cretaceous		2,0
22.	Nagylengyel	NL-31	1993,5-2069,5	Tortonian		2,0
23.	Nádudvar	Nu-10	1737-1732	Sarmatian	25/5	2,3
24.	Nagylengyel	NL-6	1949-1956	Tortonian and Cretaceous	25/5	2,3
25.	Nagylengyel	NL-5	1956-1974,5	Tortonian and Cretaceous	24/5	2,3
26.	Nagylengyel	NL-70	2199,7-2724	Tortonian and Cretaceous	25/5	2,3
27.	Nagylengyel	NL-78	2080-2081	Tortonian		2,3
28.	Nagylengyel	NL-51	2021-2108	Cretaceous	28/5	2,3
29.	Nagylengyel	NL-74	2255-2293	Cretaceous	28/5	2,7
30.	Cserkesztölő	—	2300	Sarmatian	25/5	2,7
31.	Nagylengyel	NL-81	2700			0

Results

The water samples of superficial origin (Nos 1 to 5) exhibited no increase in deuterium oxide.

The D_2O -content of ground water is proportional to depth within the limit of error. This relationship is illustrated by Fig. 1, showing D_2O -content plotted against depth of sampling. (Samples Nos 4 and 7 to 30.)

Sample No 6 is of mixed nature, exhibiting a deuterium oxide content somewhat exceeding that of superficial waters.

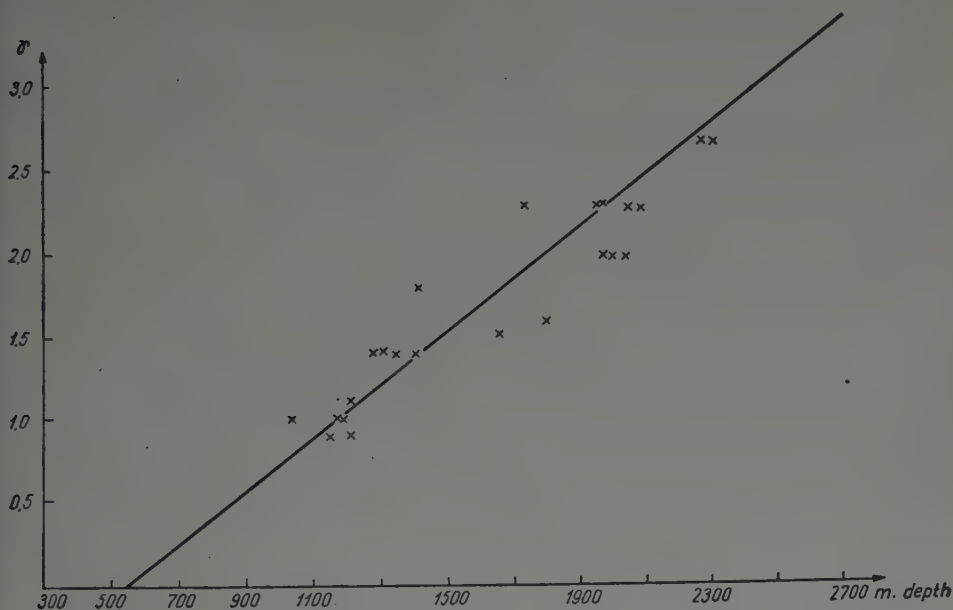


Fig. 1

Fig. 1 possesses only one point that shows a deviation exceeding the limit of error (Sample No 26). This sample was collected, contrary to the others, through a larger depth interval (some 500 meters). The smaller D_2O -content is probably the result of infiltration of superficial waters.

Although there is a marked difference between the deuterium oxide content of superficial and that of vadose waters, this parameter is useful only for characterizing waters of purely superficial or purely vadose origin. The method is not sufficiently precise for the assay of mixed waters, because in the case of e. g. equal parts of superficial and deep water the D_2O -content may decrease so as to fall within the limit of error.

According to Table II there is a definite relation between deuterium oxide content and geological age, inasmuch as the quantity of D_2O is, within the limit

of error, identical for samples coming from strata of the same age. (There is an exception in the case of Sample No 20 that comes from Miocene strata and shows an excess density of $2,0 \gamma$ as contrary to the zero density difference of the other Miocene samples.) The value of density excess amounts to $0,9$ to $1,8 \gamma$ for Pannonian samples (Nos 7—19) and to $2,3$ to $2,7 \gamma$ for Sarmatian samples (Nos 23 and 30). Miocene samples (Nos 1, 2, 3 and 20) exhibit no density deviation with the mentioned exception of Sample No 20. The samples taken from a sequence of Tortonian and directly underlying Cretaceous strata show an excess density of $2,0$ to $2,7 \gamma$ (Nos 21, 22, 24 to 29). The value for Triassic samples (Nos 4 and 6) amounts to $0,4$ to $0,6 \gamma$. The excess is in no way related to the succession of geologic ages.

According to the radioactivity determinations there were only two samples (Nos 2 and 19) whose activity was above the background of 25 imp/5 min. The activity values were determined upon dry residuum, the thickness of the sample stratum being held constant. The amount of activity shows no relation to depth, it depends probably on the amount of soluble radioactive material contained in the rocks.

It would be worth while to investigate also the radon content of the samples as the greater activity of radon may perhaps indicate relationships that could not be detected by the described method.

Table III shows the relation of the amount of dry residuum to deuterium oxide content. It is interesting to compare these values to those obtained by SZÁDECZKY-KARDOSS for borings [2] made on the Great Hungarian Plain.

According to SZÁDECZKY-KARDOSS, the analysis data of the waters of borings give an immediate possibility for the rapid determination of the geological age and facies of the strata of the deep underground. This author distinguishes 4 types of water :

(1) Intensely saline water with dry residuum exceeding 10 g/litre and with a great percentage of chlorides : marine, eventually brackish formation of Miocene and older age.

(2) Saline water with dry residuum less than 10 g/litre, usually around 4 to 6 g/litre : brackish lower Pliocene with Caspian traits.

(3) Water with sodium hydrocarbonate, containing less than 2 g of dry residuum pro litre : late Pliocene and Pleistocene freshwater deposits.

(4) Water with less than 1 g/litre of dry residuum : mostly from the youngest (Upper Levantine and Pleistocene) formations.

Our samples were derived from territories other than the Great Hungarian Plain : in spite of this the relations found were similar to those described by SZÁDECZKY-KARDOSS.

The samples of Table III showing a dry residuum of 7,32 to 37,0 g/litre fall into Group No 1 of SZÁDECZKY-KARDOSS. The corresponding values of density difference lie between 1,4 and 2,7 (Samples Nos 13 to 18, 20, 23, 29, 30).

Table III

Serial number	Dry residuum	Chloride	Chloride percent	CO ₂ — mg/litre	HCO ₃ — g/litre	HCO ₃ — percent	d _y
	g/litre						
1.	2,72	0,033	1,21	971,2	0	0	0
2.	—	0,016	—	932,4	0	0	0
3.	0,687	0,016	2,48	—	0,316	46,46	0
4.	0,751	0	0	—	0,355	47,33	0,4
5.	0,584	0	0	—	0,423	78,33	0,4
6.	2,884	0,237	8,23	116,6	1,185	41,14	0,6
7.	2,896	0	0	—	2,04	70,59	0,9
8.	5,52	2,59	46,92	0	1,413	25,59	0,9
9.	2,4	0,333	13,75	—	—	—	1,0
10.	—	0,865	—	0	2,038	—	1,0
11.	—	1,116	—	0	1,909	—	1,0
12.	6,96	1,237	17,77	0	2,071	29,75	1,0
13.	9,55	1,895	19,84	0	2,483	25,99	1,4
14.	7,32	1,073	14,66	31,0	2,62	35,79	1,4
15.	10,95	3,59	32,7	95,4	1,78	16,2	1,4
16.	27,63	14,83	53,67	—	1,077	3,89	1,4
17.	23,47	13,72	58,44	0	0,553	2,35	1,5
18.	37,00	22,23	60,08	77,7	0,118	0,31	1,6
19.	2,14	0,499	23,3	63,6	1,19	55,6	1,8
20.	19,2	10,48	54,58	38,8	1,185	6,17	2,0
21.	4,59	—	—	31,0	0,550	12,0	2,0
22.	2,79	0,90	32,28	0	0,873	31,29	2,0
23.	13,06	7,69	58,88	—	0,118	0,90	2,3
24.	0,29	—	—	95,4	0,16	55,7	2,3
25.	3,3	0,336	10,2	63,6	1,29	39,2	2,3
26.	5,18	2,05	41,0	0	0,908	18,1	2,3
27.	5,0	—	—	—	—	—	2,3
28.	1,94	0,366	18,86	—	0,482	24,84	2,3
29.	7,9	1,99	25,2	31,8	1,65	20,8	2,7
30.	8,4	—	—	—	—	—	2,7
31.	—	0,141	—	636,0	1,941	—	0

Group No 2 contains two samples (Nos 8 and 12) with a residuum of about 5 g/litre and an excess density of 0,9 and 1,0.

Samples Nos 1 to 7 and 9 belong to the fused group 3 to 4, with residuum values of 0,548 to 2,89 g/litre and excess densities falling between zero and 1,0.

Samples Nos 19, 21, 22 and 24 to 28 exhibit a marked deviation as their density excess is very great in relation to the dry residuum parameter.

According to the statements of SZÁDECZKY-KARDOSS, great percentages of chloride (intense salinity) point to marine origin and consequently should go together with high D_2O -content. This supposition was fully proved (Table III, samples Nos 13 to 23, 26, 28, 29). The absolute chloride content increases with excess density up to 1,6 γ : thence it decreases, but as the quantity of dry residuum shows a similarly decreasing trend, the per cent chloride content remains high throughout.

The concentration of carbonate ions decreases simultaneously with the increase of the D_2O -content. The per cent concentration of the hydrocarbonate ions shows a similar relation (samples Nos 1 and 2 excepted, in accordance with rule No 3 of SZÁDECZKY-KARDOSS). This relationship is not so clearly defined as the former ones. Sharper deviations are observed on samples Nos 19, 22 and 24 to 29.

No relationship was found between deuterium oxide content and the concentration of calcium, magnesium, R_2O_3 , sulphate and silica. Nor was any relation to be detected for the concentration of sodium and potassium. This point is, however, not strictly proved, as sodium and potassium content was calculated from anionic concentrations.

The samples showing a deviation from the above rules were collected from wells of the Nagylengyel oilfield. These wells yield an increasing amount of water with the simultaneous decrease of oil production. The dry residuum content of these samples (21, 22 and 24 to 28) is low, whereas their per cent chloride and HCO_3^{--} content is rather high. The absence of any density anomaly, in spite of its deep origin, in sample No 31, is due to its superficial (Karstic) origin.

SUMMARY

The relation of the deuterium oxide content of water samples from oilfields to the depth, geologic age, dry residuum and the concentration of certain ions was investigated.

D_2O -content was found to increase with depth. It was observed to be identical within the limit of error for samples of identical geologic age, but no relation to the succession of geologic ages was established. The radioactivity of the samples was also measured but an activity exceeding the background effect was found in the case of only two samples.

Dry residuum content and deuterium oxide concentration exhibited the same relationship as deduced by E. SZÁDECZKY-KARDOSS in an entirely different way. In other words, waters with much dry residuum and intense salinity are of marine origin and consequently contain relatively great amounts of D_2O . A smaller number of data refers to a decrease of carbonate and hydrocarbonate ions with increasing deuterium oxide content.

No relationship was detected between the concentrations of deuterium oxide and calcium, magnesium, R_2O_3 , sulphates and silica, respectively. Neither was there any regularity for sodium and potassium.

The deuterium oxide content is a sure means for distinguishing superficial and vadose waters.

REFERENCES

1. CZIKE, K. and P. FODOR-CSÁNYI: Acta Geologica, Tomus IV, Fasciculus 2, 131 (1956).
2. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Hidrológiai Közlöny, XXI, Nos 7—12, 1941.
3. YUJI SHIBATA, KIMIO NOGUCHI, OSAMU KANEKO: Bull. Chem. Soc. Japan, 14, No 274, 1939.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ОКСИ ДЕЙТЕРИЯ В ПРОБАХ ВОДЫ, ВЗЯТЫХ В НЕФТЯНЫХ РАЙОНАХ

К. ЦИКЕ и П. ФОДОР-ЧАНЫИ

Резюме

В пробах воды, происходящих из нефтяных месторождений, авторами была изучена зависимость содержания окиси дейтерия от глубины, от геологического возраста и от количества сухого остатка и отдельных ионов.

Было установлено, что содержание окиси дейтерия возрастает с глубиной. Содержание окиси дейтерия в пробах воды, происходящих из идентичного геологического возраста, в пределах погрешности совпадает, однако последовательность геологических периодов не показывает никакой связи с количеством окиси дейтерия.

Радиоактивность проб также была измерена и за исключением двух проб не была обнаружена активность, отличающаяся от фонового эффекта.

Между количеством сухого остатка и содержанием окиси дейтерия существует такая же связь, к которой совсем иным путем пришел Элемер Садеуки-Кардоши, т. е. воды с значительным количеством сухого остатка или содержащие большое количество поваренной соли имеют морское происхождение (обладают значительным содержанием окиси дейтерия).

Процентное значение содержания хлоридов возрастает с содержанием окиси дейтерия.

На основании небольшого количества данных кажется, что содержание ионов CO_3^{--} и HCO_3^- возрастает параллельно с содержанием окиси дейтерия.

Между содержанием кальция, магния, R_2O_3 , сульфатов, двуокиси кремния, с одной стороны, и содержанием окиси дейтерия, с другой стороны, не было обнаружено никакой связи.

Между содержанием натрия + калия и содержанием окиси дейтерия также не удалось найти никакой связи.

Путем определения содержания окиси дейтерия с уверенностью можно решить вопрос о том, происходит ли данная проба воды с поверхности или из глубины.

ON THE DETERMINATION OF THE DEPTH OF CRYSTALLIZATION OF IGNEOUS ROCKS AND MAGMATIC ORE DEPOSITS

By

E. SZÁDECZKY-KARDOSS

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

The determination of the depth of crystallization of igneous rocks and ores is a crucial point in the knowledge of the earth's crust. The division of igneous rocks into intrusives and effusives and, later, into abyssic, hypabissic, sub-volcanic and volcanic zones was already an expression of a rough classification connected — among others — with depth. A more exact and generally applicable method for depth-determination of the crystallization of igneous rocks and magmatic ores may give a firm basis to the solution of a lot of principal questions of the petrology and science of ore mineralization. It can even lead to new perspectives in theoretical geochemistry. A method applicable to the determination of the depth of crystallization may play an important part in practical geochemical investigations as well, such as e. g. prospecting for ores. Pointing to possible changes of the ore content in function of depth, it may serve as a basis for the planning, developing and working of ore mines. Moreover, determination of the depth of crystallization of igneous rocks is a direct method to measure the rate of erosion for different periods and regions. It will be not only a guide for geomorphological investigations but also for solving geological problems such as historical and quantitative correlating of erosive and sedimentary processes.

The question of the depth of crystallization is connected with the problem of rock pressure also (external or environmental pressure). The determination of pressure in the crust, i. e. geological manometry is a far more difficult task than geological thermometry. Changes in temperature exist without considerable changes in pressure acting horizontally around an igneous mass. In nature, however, a change in pressure or depth always involves a change in temperature as well. No examples are known for pressure changes independent of changes in temperatures. Thus, for the determination of the pressure effect chiefly experimental work is available. But the knowledge of the depth of crystallization is already an important guide for the estimation of external pressure as well.

Eight different methods for the approximate determination of the depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ores will be discussed; the practical application of methods Nos 1, 2, 3, 7 and 8 will be described in a follow-

ing paper, whilst methods Nos 4, 5 and 6 represent so far a theoretical possibility only.

1. Direct determination of the depth of crystallization on the basis of the thickness of the eroded complex

The evaluation of geological sections gives indications as to the thickness of the eroded complex and, from these data, the original depth of crystallization of the igneous rocks and magmatic ores of known age may be determined.

In the geological sections of the igneous area the original thickness of the strata removed by erosion is completed on hand of data from the adjoining areas.

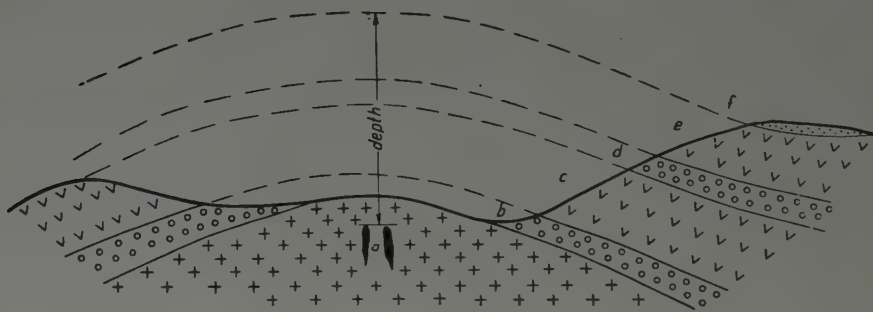


Fig. 1

Of course, the youngest stratum restored must be contemporaneous with the magmatic phase in question. The difference in height between the top of the strata thus completed and that of the magmatic ore body or igneous rock yields the original depth of crystallization of this ore mass.

Fig. 1 illustrates this method by a schematic example, where ore or magma body "a" is contemporaneous with stratum "e", hence, the perpendicular distance represents the original depth of crystallization.

In principle, this method is valid for igneous rocks only. Nevertheless, it has to be kept in mind that, according to SCHNEIDERHÖHN [1] the difference between the crystallization of igneous rocks and the correlate pneumatolytic or hydrothermal ore deposit is about one or two thousand or, at most, ten thousand years. Since, during such a relatively short time, the thickness of strata is not considerably altered by erosion, it can be inferred that the above construction — computing the distance between ore and igneous rock — is also valid for the correlate ore deposit. Thus, the extension of this method to ore deposits is justified.

This method may be applied, in the first place, to young (sub)volcanic regions made up by lava flows, tuffs and volcanic agglomerates. In an area of

hypabissic igneous rocks surrounded by metamorphic rocks, however, roughly approximate values can be obtained only, because of the alternating thickness of the sequences of such rocks. In such cases another starting point is needed, e. g. the average rate of erosion of the different mountain types.

In most cases transitions of ore types into each other may be observed. If the optimum depth of one of these ore types is known, the approximate values of the other types may be computed as well.

Determination of the depth of crystallization by completing geological sections serves as a method in prospecting for magmatic ores as well. In the knowledge of the depth of crystallization of a certain magmatic area the optimum zone of the correlate mineralization may be established considering the depth data contained in the author's following paper.

2. Determination of the depth of crystallization by the texture of igneous rocks

The first rather rough determination of the depth of crystallization by the igneous rock texture — subdividing them into intrusive and extrusive ones — may be refined on the basis of the "degree of crystallinity", as it was pointed out by the author [2]. ROSENBUSCH's "structures" may be regarded as a progressive sequence of igneous rock crystallinity as follows :

- (1) vitreous-holohyaline texture : glass more than 80 per cent,
- (2) hyalopilitic texture : 60 to 80 per cent glass,
- (3) hypocrySTALLINE porphyritic transitional texture : 20 to 50 per cent glass,
- (4) pilotaxitic texture : glass < 20 per cent,
- (5) microholocrystalline porphyritic texture : glass 0 per cent,
- (6) granitoporphyrific texture : glass 0 per cent, coarser grained,
- (7) (hypidiomorphic) granular texture.

Thus the textures specified represent definite steps of crystallinity. By evaluation of the averages of the above degrees for the single parts of the Inner Carpathian Volcanic Belt the rough measure of erosion, from the beginning of magmatic activity, was determined [3].

So it was found that certain ore types are correlated with the definite crystallinity of the surrounding andesitic rocks :

- Siliceous-spherosideritic ores : average crystallinity of andesites 2 to 3° ;
- Au-Ag-Zn-Pb vein ores : average crystallinity 4 to 5° ,
- Pb-Zn replacement ores : average crystallinity 5,5 to 6° ,
- Contact metasomatic oxidic iron ores : average crystallinity : 6,3° .

The above data suggest that certain parts of the igneous mountains (N-Börzsöny, N-Máttra, Tokaj, Hargita) are lying above, other parts (e. g. Cserhát) below the optimum horizon of Au-Ag-Pb-Zn ore formation.

In order to develop this line of thoughts into a more precise method of determination of the depth of crystallization, it has to be considered that the degree of crystallinity depends not only on the depth of crystallization (1), but also on the mass and form of the igneous body (2), on the distance from the wall rock (3), on the viscosity i. e. chiefly on the chemical constitution of the magma, including also the escape possibilities of volatiles (4) and, finally, on the preceding magmatic heating of the adjoining rocks (5).

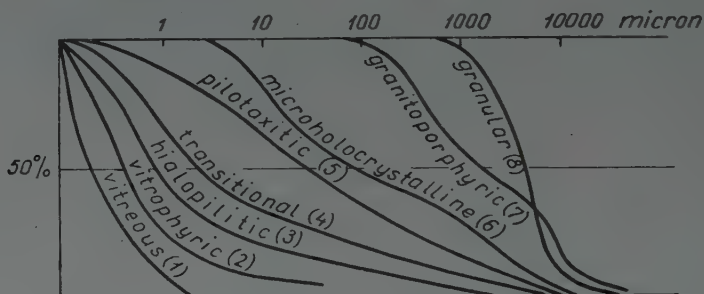


Fig. 2

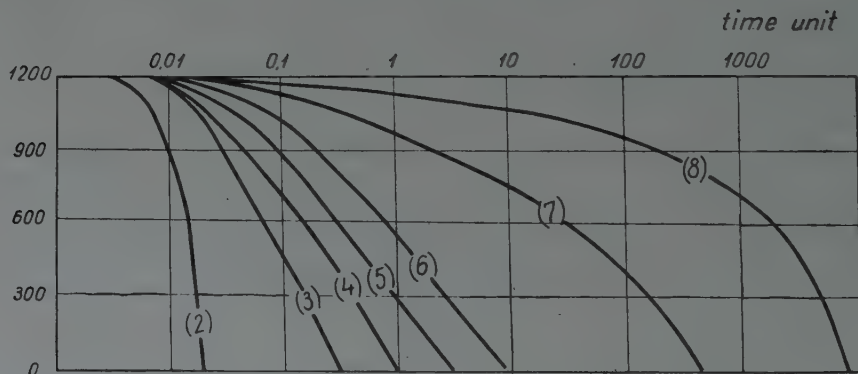


Fig. 3

In order to distinguish the above factors, the necessity of a more exact characterization of igneous textures arised. The determination of the grain-size distribution of the rock constituents in cumulative diagrams satisfied this demand. These diagrams represent the longer diameters of the (anisometric) crystals determined directly from thin sections or, in the case of prismatic minerals (e. g. pyroxenes and amphiboles), determined as the length of prisms oriented parallel to the axis "c". Fig. 2 represents such grain-size cumulative percent curves of the above igneous rock textures. Such analyses were made on the author's request by Miss M. HERRMANN [4] and some of the author's students.

Evidently, grain-size curves are dependent chiefly on the cooling of magma and on the possibilities of grain-size gravitative differentiation. The first deductions from the different curve types in function of the above five factors i. e. depth, igneous mass, wall distance, viscosity (chemical constitution) and effect of the preceding magmatic heating have been made theoretically (Fig. 3). The results obtained have been controlled by measurements on geologically well-known igneous rock bodies, chiefly in the Mátra Mountains, Hungary.

Thus, the discernment of the five factors mentioned above may be attempted on the basis of grain-size curves: hence, a close determination of depth becomes possible. A further detailed treatment of this problem supported by computations on the cooling and gravitative differentiation effects is in progress. In this way the grain-size analysis of the igneous rock textures may serve as a basis for the volcanologic and geologic evaluation of micropetrographic investigations. Thus the more precise correlating of micropetrography with geologic field data seems to be possible.

So far this method is elaborated chiefly for fresh unaltered andesitic-dioritic rocks. The problem of recrystallized rocks cannot be discussed as yet.

3. Determination of depth by the evaluation of ore and rock categories

The evaluation of exactly determined genetic categories of mineralization and connected igneous rocks opens the possibility of an approximative determination of the depth of ore crystallization.

Depth of crystallization of the ore (m) may be computed from the depth of the intrusion (i. e. distance of the igneous body from the earth surface at the time of intrusion: i) and from the distance between ore and surface of the igneous body (d):

$$m = i - d.$$

This formula shows first that, if two of the above values are determined, the third can be computed. But how to determine these values? Both (i. e. all three) can seldom be directly determined by the above method of completing geologic sections. This chapter shows other possibilities of the approximate determination of i and d .

The depth of intrusion of the igneous body is roughly determined already by magma categories such as volcanic, subvolcanic, high plutonic and deep plutonic, respectively. These categories can be established in different ways. Originally, these categories indicate geological relations of magma activity: connection with true volcanoes (subvolcanic) or isolation from the surface (plutonic). Systematic indication of this relation, however, is made possible by the morphological investigation of igneous bodies. Thus the following scheme of magma categories may be established:

Volcanic: chiefly lava flows, tuffs and volcanic agglomerates;

Subvolcanic : necks, dykes, laccoliths, bosses, alternating with lava flows, tuffs, agglomerates and sedimentary rocks ;

High (or hemi-) plutonic : intrusive massives, alternating with dykes, laccoliths, bosses and weakly metamorphosed sedimentary rocks ;

Deep (or holo-) plutonic : chiefly great intrusive massives, alternating with metamorphic rocks.

Other ways for the determination of these magma categories represent indirect methods and result chiefly rather in depth than in magma categories. This is shown also by the depth values proposed by SCHNEIDERHÖHN and BORCHERT, mentioned below. It is reasonable to express this meaning by an adequate depth nomenclature and to reserve terms, such as (sub)volcanic, high and deep plutonic, for magma categories determined directly as given above. For depth categories it is proposed :

Surface zone (instead of volcanic) : above a relative height of 0 m,

Subsurface zone (instead of subvolcanic) : 0 to 2 km,

Medium deep zone (instead of high plutonic) : 2 to 5 km,

Deep zone (instead of deep plutonic) : 5 to 15 km.

The determination of the above depth categories may be based e. g. upon the textures of igneous rocks as follows :

Surface zone : chiefly glassy and hypocrySTALLINE textures ;

Subsurface zone : chiefly hypocrySTALLINE and holocrySTALLINE-porphyric textures.

Medium zone : granular textures alternating with porphyric, granoporphyric and similar textures ;

Deep zone : chiefly granular textures.

A more precise value is likely to be obtained on the basis of textures by the evaluation of their exact grain-size curves, as described in the former chapter.

Composition, textures and morphological features of the connected ore deposits may also serve for indirect determination of depth categories (see chapter 7).

On the other hand, the distance between the ore and the igneous body (d) is determined by categories such as tele-, crypto-, apo-, peri- and intramagmatic. Roughly, the same distances are denoted when determining the position of the ore relative to the batholith by categories such as crypto-, acro-, epi-, em-, endo- and hypobatholithic, according to EMMONS [6]. The first sequence yields a more detailed subdivision for ores more remote from the magma, whilst the latter shows rather the position of ores within the batholith. Distances of ore bodies lying outside the batholith are given by positive ($+d$), those of ore bodies lying within the batholith by negative ($-d$) values, measured from the upper border line of the batholith itself.

The distance nomenclature can be specified numerically with reference to a so-called "average batholith" considered, according to SCHNEIDERHÖHN [1],

as a vertical cylindric mass with a radius of 1500 m and with the top 2000 m below the earth's surface. With respect to this batholith, "perimagmatic" is obviously an ore body lying at about 2000 m below the earth's surface, "intramagmatic" e. g. at about 3000 m, "apomagmatic" at about 1000 m below, and "crypto" or "telemagmatic" about on the earth's surface (Fig. 4).

This batholith represents the top of the high plutonic zone. However, the above nomenclature may be extended to the volcanic, subvolcanic and deep plutonic zones as well, whereby the crypto-, apo-, peri-, and intra-subvolcanic

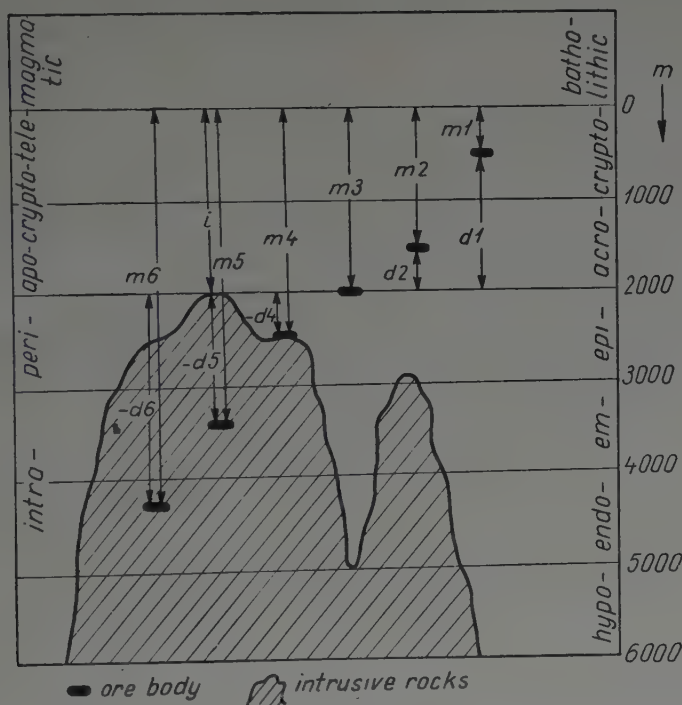


Fig. 4

categories of ore deposits are distinguished. The practical recognition of these categories of a given ore deposition is usually not difficult, if a good geological description is available. All these categories have also approximate numerical meanings, schematically summarized in a diagram of the following paper of the author, see next number of these Acta.

In this way the approximate distance of the ore from the correlate magmatite (d) is easily determined. Thus the order of magnitude of the depth of mineralization (m) may be estimated from the two sequences of categories d and i .

4. Determination by rock series sensitive to pressure and temperature

In suitable cases the depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ores is measurable by the grade of metamorphism of the adjacent *pt*-sensitive rocks.

The metamorphism by increasing stresses and temperatures of some rock associations rich in water — chiefly the members of the peat-coal series and the argillaceous rocks — is rather well-measurable. In a former paper [7] we had occasion to deal with the change in the volatile and water content of the peat-coal-series and, in general, with the degree of coalification in function of the cover pressure i. e. in function of depth (Fig. 5). A reference was made there to the

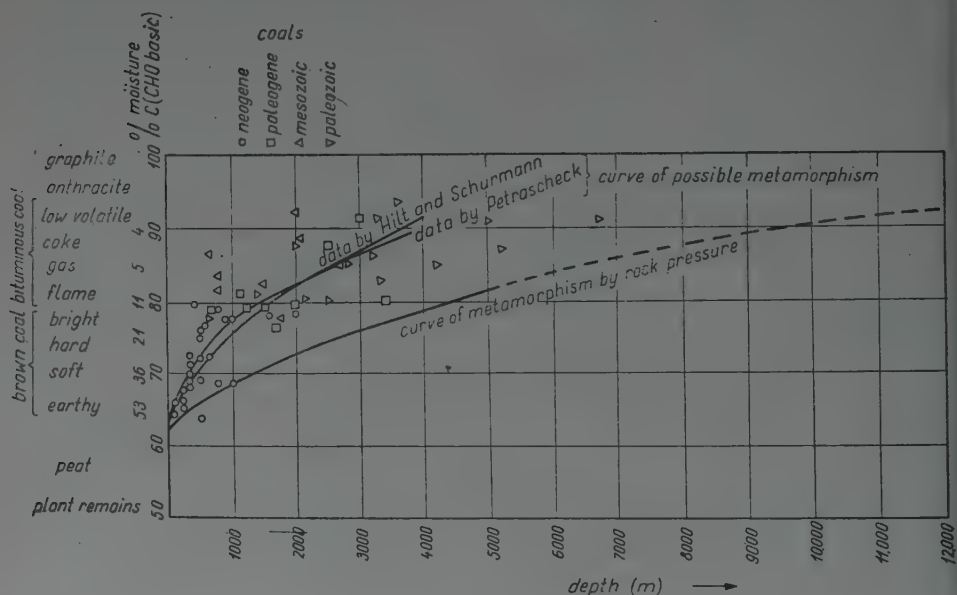


Fig. 5

parallel changes in the water content and volume weight of argillaceous rocks. Such *pt*-sensitive rocks are suitable for the approximate determination of the original depth of quasisynchronous magmatic ores and igneous rock bodies lying in their neighbourhood, provided only simple cover pressure is present and the *pt*-sensitive rocks have not been considerably covered by sedimentary rocks after the crystallization of the igneous body. Direct contact between the igneous body and the *pt*-sensitive rock is, however, not needed. Their difference in depth is, by the construction of geological sections, directly measurable and computable by simple addition or subtraction.

For such depth determinations, however, not only quasisynchronous, but often more ancient *pt*-sensitive rocks — belonging to the same geological unit —

are also suitable in principle. In this case the effect of rock pressure and of a normal geothermic gradient is accompanied by the heating effect of an igneous intrusion. Hereby, not only the metamorphic influence is increased in a vertical sense, but also a horizontal gradient of metamorphism is produced. The cooling effect of the earth's surface decreases the lateral extent of this metamorphosed zone and this decrease is inversely proportional to the depth of intrusion. From the lateral breadth of the horizontal metamorphosed zone — i. e. from the steepness of the horizontal gradient of metamorphism — the depth of intrusion may be determined.

The metamorphism around a magmatic intrusion is thus different in principle according to whether it takes place in vertical or horizontal direction. In vertical sense the metamorphosed strata are significantly influenced, beside the heating effect of the magma, by pressure effects of the cover as well, whilst the horizontal gradient of the igneous intrusion is induced by temperature effects only. In the horizontal direction the (possible) pressure effect is in principle unchanged, in the vertical direction, however, it becomes stronger downwards. Therefore, a separate knowledge of temperature and pressure effects is necessary. Experiments performed in this line are in progress. The system of INGERSOLL and ZOBEL [8] and of SCHNEIDERHÖHN [9] concerning isotherms and isothermal shift around the igneous mass may also be applied.

The measurement of the lateral gradient of metamorphism double the depth determination possibilities for quasi-synchronous igneous rocks.

This second alternative of the method of determining the *pt*-sensitive rocks is chiefly suitable for a greater depth of crystallization, hence, for determination of the depth of intrusive rocks and correlated ores.

5. and 6. Depth determination by temperature- and pressure-sensitive mineral species and by experiments

Some characteristic mineral associations may serve as indicators of depth. TATARINOV mentions the connection of pegmatites with a greater depth of crystallization, whilst that of scarns with a moderate depth [10]. Pegmatites only exceptionally crystallize at a small depth (e. g. at 200 to 300 m in the Erzgebirge of Germany, according to OELSNER).

The aptitude of pegmatites and scarns for depth determination is easy to realize. Pegmatites originate within or in the neighbourhood of intrusive masses. Similarly to the correlated intrusive body, they occur also at greater depth. On the other hand, scarns are products of somewhat lower temperatures originating from pneumatolytic or katahydrothermal processes. Accordingly, their depth of crystallization is also lower.

The external pressure of the crust of a given specific weight being mostly about proportional to depth, the determination of external pressure and, indi-

rectly, of depth is sometimes made possible by pressure-indicating (manometer) minerals or mineral associations. RAMDOHR [11] has pointed out inherent difficulties connected with this principle. He offered some examples as follows: (1) The transition of chalcopyrite into pyrite and covellite is taking place only under an exceedingly great partial sulphur vapour pressure; (2) The paragenesis of pyrite, pyrrhotite, magnetite and fayalite refers to little oxygen vapour pressure, otherwise it would break up into $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2$.

In principle, the complex evaluation of the data of some thermometer minerals is, sometimes, similarly applicable to the determination of geologic depth. The transition temperature of thermometer minerals is a function of pressure. Therefore, if two thermometer minerals (*a* and *b*) indicating different temperatures appear in the same paragenesis at ordinary pressure p_1 (1 atm)

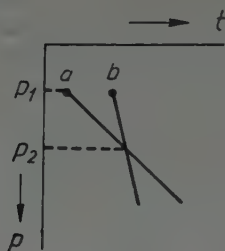


Fig. 6

(Fig. 6), the pressure p_2 , on which they become equal, may be established by the equation of CLAUSIUS and CLAPEYRON, computing the phase transition curves of both minerals. The pressure p_2 will be given by the point of intersection of the two transition curves. It is likely that this pressure p_2 was the initial pressure and from this datum inference can be drawn — under the mentioned conditions — as to the depth of crystallization.

As to the depth of ore deposition further conclusions may be deduced by high pressure experimental investigations referring to the transformation of minerals and rocks. Experiments in this direction were started in the Geochemical Laboratory of the Hungarian Academy of Sciences on a new principle tending to eliminate theoretical errors inherent in former works.

7. Depth of crystallization and morphological features of igneous rocks and ore bodies

It has been summarized in chapter 3 how the morphological features of the igneous rock bodies are suitable for approximative depth determinations.

The classification of different ore deposits according to the depth of crystallization has shown that their morphological features are also changing with

depth. These features may be summarized as follows, noting that the elucidation of this problem necessitates a very comprehensive discussion and that the question can be solved only on the basis of very diversified, well-interpreted data and detailed experience. The ideas set out in this chapter are intended to offer a rapid glance on some bearings of the problem rather than to solve them.

Less disturbed simple veins of a greater vertical extension seem to occur chiefly at a greater depth. The vertical extension of intrusive or "ancient" gold veins of this kind sometimes exceeds one thousand meters. At a greater depth namely, isotherms are lying relatively far apart, consequently, the rate of the change of mineralization with depth is rather slow and ore types are stable through a considerable vertical extension.

The spacing of the isotherms becoming more close at a smaller depth below the surface, a given mineral association of veins may be only of a smaller vertical extension. The vertical extension of the zinc-silver veins found to crystallize at a medium depth, treated in the following issue of this periodical, does not exceed 400 to 700 m. Tin ores deriving from an even shallower depth commonly show a vertical extension of about 200 to 250 m only.

Thus, a considerable vertical extension of ore bodies of a given type refers to a greater depth of crystallization, whilst a quick vertical change of the same points to a shallower depth.

This rule is, however, not without exception. Near the hydrothermal-pneumatolytic temperature limit, the degrees of oxidation show an abrupt change. Therefore, ore types will interchange by this temperature limit more rapidly, even at a greater depth. Thus, hydrothermal Bi-Co-Ni formations may turn downwards into UO_2 mineralization, which causes a decrease, in vertical extension, of the former.

At a greater depth the cooling of the magma and, consequently, the hydrothermal crystallization becomes gradually slower. Therefore, ore zones are wider extended, their spatial separation is well-developed, allowing small or no vertical and horizontal overlapping. Accordingly, the metal content of such veins is also more uniform and, on the average, smaller [see also 10].

Near the surface the magma cools faster and the hydrothermal crystallization is likewise faster and less equilibrated. Thus an intensively variable, locally considerable ore content may be observed here.

Telescoping of the ores is found also chiefly in veins of a smaller depth of crystallization. Vein fissures represent namely systems not unchanged and not opened in an equal manner for a long time. Minerals of different temperature in the same sequence of vein can crystallize, therefore, chiefly by relatively fast changes of temperature i. e. in veins lying at a small depth.

At the greatest depths accessible so far rock pressure increases, in general, to such a degree that fissures do not develop and persist any longer. Consequently, true veins are rarely observed here. In turn, ore lenses become more frequent

occurring here often in "en échelon" arrangement as emphasized by SCHNEIDERHÖHN [12].

In shallower parts of the crust the fissures are more open due to a decrease in pressure. Accordingly, vugs, druses, cockade structures and brecciated veins occur here more frequently. This is the true realm of colloid textures also. Since tectonical activity and rock crumbling is more intense at small depths, complex and brecciated veins with mylonitized zones are often to be found. An increase in tectonical and thermal mobility may result in increasing rejuvenation also.

Impregnations, however, need pre-existing cavities. Not only the crystallization, but already the escape and separation of volatiles inducing replacements are established by the presence of pores, cavities and fissures. They represent places of a smaller pressure needed for the escape of volatiles from the liquid-magmatic phase. But fissures and cavities becoming closed with increasing depth and pressure exist only at a smaller depth. Impregnations, therefore, seem to be characteristic only for shallower parts of the crust. The intrusive gold and certain Bi-Co-Ni ores characterizing chiefly greater depths of crystallization are e. g. not or scarcely developed as impregnations or replacements. There are, of course, exceptions to this rule, due among others to the fact that pressure does not always increase with depth. (The chromite "impregnation" [Sprenkelerz] occurring in ultrabasic rocks has genetically nothing to do with these true impregnations, they are analogous only as to form.)

In this respect we are not in agreement with the general opinion according to which replacements occur most frequently in deep zones. This is probably based on the fact that replacements are mostly connected with pneumatolytic processes taking place at higher temperatures. From this it could be deduced that such replacements are located at a greater depth than the hydrothermal ores [12, p. 102]. In a following paper it will be shown, however, that characteristic pneumatolytic ores, such as primary cassiterite, wolframite and molybdenite deposits are, in all well-known cases, shallow formations. This shows immediately that replacements are formed, in the most characteristic cases, within shallower zones.

Generally, the intensity of vein-ore mineralization during the post-liquid-magmatic stage depends also on the number, volume and distribution of pre-existent fissures and rock cavities (in the case of replacement ores this intensity depends also on the amount of rocks suitable for replacements). Therefore, ore mineralization becomes scarcer with increasing depth, and at a certain depth it ceases. This is the "dead line" of EMMONS [6]. In this connection, however, the question arises, what the depth of the dead line is. At a very great depth the mean temperature of the crust surpasses the critical temperature (about 400°C) i. e. the border line of the hydrothermal ore mineralization. In the absence of igneous activity, and reckoning with a normal geothermic gradient, this border is reached

at a depth of 12 to 13 km. Since, however, the hydrothermal ore formation is, practically (if not always and not in principle), connected with igneous activity reducing considerably the geothermic gradients, the hydrothermal ore deposition will mostly cease at a depth much less than 12 km, probably at 6 to 9 km. As pneumatolytic ores occur chiefly at a shallow depth, the lower border line of the hydrothermal ore formation represents, practically, the dead line of EMMONS, too.

Thus, the following depth categories of magmatic ore formations may be distinguished, on the basis of morphological characteristics, as a preliminary classification :

(1) Shallow zone (down to about 1200 m) : composite veins rich in druses, cockade structures, brecciated ores and colloid structures. Vein parageneses of a smaller vertical extension. Ore content very variable. Impregnations.

(2) Medium depth (from about 1200 to 3000 m) : ore veins with a paragenesis of a greater vertical extension. A decreasing number of small druses. No colloid structures. Ore content more uniform. Impregnations.

(3) Great depth (from about 3000 to 6000 m) : hydrothermal ore formation scarcer, simple veins of a great extension, no druses and no cockade structures. Ore lenses more common.

(4) Very great depth (from about 6 to 9 km): hydrothermal ore deposits absent.

8. Geochemical depth determination

The rule of shifting of the geochemical affinities affords the possibility of setting up a more generally applicable method for a relative determination of the depth of crystallization and of the measure of erosion [14]. This rule and the method derived from it are based on the change of the ionization of elements. The rule states that the change of ionization is connected with changes in the geochemical affinities, the sequences of which being the same for all elements. Hence, a uniform sequence of ionization with the following chief degrees could be established for the elements of variable "valency" :

(1) In the un-ionized, neutral state — with a zero degree of electrochemical valency or of zero oxidation number (bond value) — the metallic elements occur as native elements i. e. in an autophilic form.

(2) In the weakest ionized state of a very small bond value the metallic elements crystallize in nature chiefly as antimonides and arsenides. This degree of ionization is characterized thus by arseno- or stibiophil affinities.

(3) The next step of an increasing ionization leads to the formation of simple sulphidic compounds with a minimum amount of sulphur, prevalently monosulphides : oligosulphophilic state.

(4) There follows the formation of sulphoarsenides and sulphoantimonides : state of "sulphosalts".

(5) The next stage is that of the higher (or maximum) amount of sulphur (e. g. disulphides): miosulphophilic state.

(6) At a further degree of ionization simple oxides, with a minimum amount of oxygen are formed: oligooxiphilic state.

(7) In a still more highly oxidized state, the metallic elements occur as e. g. dioxides or hydroxides: miooxiphilic state.

(8) Finally, the natural sequence of the progressive ionization process is completed by the complex oxiphilic state (with mostly hydrated sulphates, carbonates and other oxysalts).

The same sequence is valid for non-metallic and electronegative elements, respectively (As and S group), with the only difference that they exhibit degrees in the negative direction, beyond the first (autophilic) member, too. The relations

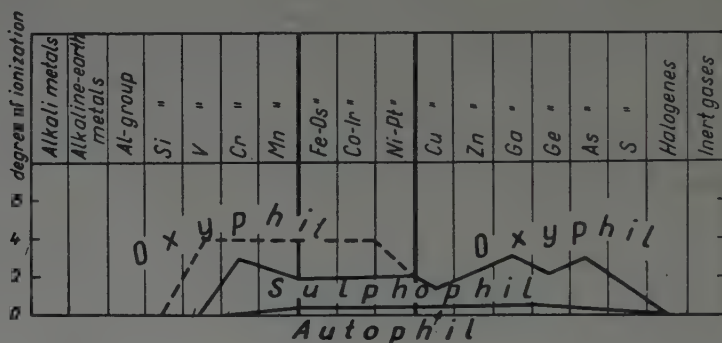


Fig. 7

described are illustrated by the examples of Table I and explained schematically by Fig. 7, mostly on the basis of elements of the fourth period.

This sequence shows that the natural compounds of metallic elements with an increasing valency exhibit an increasingly ionic character. At the same time the cation-anion ratio is gradually decreasing, whilst the "mean electronegativity" of the compounds increases.

Of course, the sequence is not complete for every element, i. e. not all of the elements will appear in all possible states of ionization. Elements of a more "noble" character and higher redox-potential values occur mostly at lower degrees of ionization states, whilst those of lower redox-potential values (as e. g. zinc) appear chiefly as higher ionized. This relation is also expressed in Table I.

It is seen from the sequence that, in respect to the degree of ionization, there is an essential difference between ionic and covalent bonds of the same valence number, too. Therefore, it is necessary to distinguish both bond types also in writing and printing. (This distinction is indicated here by Latin and Arab figures respectively, e. g. chalcocite with a more covalent bond $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{S}$ and cuprite

with a more ionic bond $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{O}$. In some cases it is advisable to indicate the transition from covalent to ionic bond by adding both Arab and Latin indexes as e. g. $\text{Fe}_2^{3-\text{III}}\text{O}_3$ for the covalent-ionic bond of haematite.)

The covalent bond possesses a state of ionization inferior to that of the ionic bond of the same valency and often even to that of a numerically inferior valency. Thus, covellite, $\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}$, represents an equal or perhaps rather lower degree of ionization than cuprite, $\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{O}$, in spite of the fact that the former contains bivalent and the latter only monovalent copper. The inferior ionization of covellite is recognizable in the sequence of minerals of the oxidated zones of almost all copper deposits. Similarly, melanterite and scorodite are more intensely ionized than haematite. Transparency and colour of melanterite and scorodite indicate their more ionic bond, as opposed to the semi-metallic haematite, though iron is only divalent in the former and trivalent in haematite. However, in fayalite ferrous iron could be somewhat more covalent so that the formula has to be written thus: $\text{Fe}_2^{\text{II}-2}\text{SiO}_4$. Therefore, this compound represents a smaller stage of ionization than that of haematite. The contrast is especially sharp in the case of Pb: its transparent minerals, such as anglesite and cerussite represent an obviously higher degree of ionization than the semimetallic, dark plattnerite, though the former contains only divalent, the latter tetravalent lead.

The "coherence" of minerals of the same row of Table I as indicated by formulae is merely apparent. As regards ionization and paragenetic associations, true relations exist between members of the oblique rows running downwards to the right. These oblique lines point, therefore, to natural relationships of the minerals as based on redox-potential values. The sequence of mineral groups normal to these oblique lines indicates natural series of paragenetic zoning (see the following paper). Thus, the horizontal lines represent apparent, whilst the oblique ones true ionization degrees.

Numerical parameters of the often rather uncertain covalent bond can be derived from the structure of the homologous compounds of ionic nature. Thus, the structure of sulphosalts and disulphides — being compounds of antimoniate-arsenate character — may be deduced from the phosphates which are easily interpreted on the assumption of an ionic bond. As P is regarded as 5-valent in phosphates, As and Sb have to be similarly 5-valent in sulphoarsenates and sulphoantimonates. Thus, the following homology is obtained e. g. for enargite:



The above relations are available for the determination of the relative depth of crystallization of ore deposits. The sequence of true ionization degrees represents namely, at the same time, a spatial sequence of the vertical succession of geophases in nature. The mineral series of the elements as given in Table I indicate therefore mostly the natural geochemical sequences in a vertical sense. The

Table I

Degree of ionization	Category	V	Cr	Mn	Fe
7	Complex oxides	$\text{PbZnOHV}^5\text{O}_4$ descloizite	$\text{PbCr}_2^5\text{O}_4$ crocoite		$\text{Fe}^2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ melanterite
6	"Mio"-oxides		$\text{FeCr}_2^3\text{O}_4$ chromite	Mn^4O_2 pyrolusite	$\text{Fe}_2^{\text{III}-2}\text{O}_3$ haematite
5	"Oligo"-oxides			Mn^2O manganosite	$(\text{Fe}^{\text{II}-2}\text{O})$ wüstite?
4	"Mio"-sulphides			$\text{Mn}^{\text{II}}\text{S}_2$ hauerite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}_2$ pyrite
3	"Sulphosalts" and sulpharsenides	Cu_3VVS_4 sylvanite	$\text{FeCr}_2^{\text{III}}\text{S}_4$ daubréelite		$\text{Fe}^{\text{II}}\text{AsS}$ arsenopyrite
2	"Oligo"-sulphides	$\text{V}^{\text{II}}\text{S}$		$\text{Mn}^{\text{II}}\text{S}$ alabandite	$\text{Fe}^{\text{II}}\text{S}$ (pyrrhotite) troilite
1	Arsenides (antimonides)				$\text{Fe}^{\text{II}}\text{As}_2$ löllingite
0	Native elements				Fe^0 native iron (kamacite)
-1	"miosulphides"				
-2	"sulphosalts" and "oligosulphides"				

Cu	Zn	(Ga) Tl	(Ge) Pb	As	S (Se)
$\text{Cu}^2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ chalcantithite	$\text{Zn}^2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ goslarite		Pb^2SO_4 anglesite	$\text{Cu}_2\text{OHAs}^5\text{O}_4$ olivenite	$\text{FeS}^6\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ melanterite
Cu^2O tenorite	Zn^2O zincite		$\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_2$ plattnerite		$\left(\text{S}^4\text{O}_2 \right)$ sulphur- dioxide
$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{O}$ cuprite			$\text{Pb}^{\text{II}}\text{O}$ massicot	As_2^3O_3 arsenolite	$\left(\text{S}^2\text{O} \right)$ sulphur- monoxide
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{S}$ covellite					
$\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{AsS}_{3-4}$ tennantite	$\text{Zn}^{\text{II}}\text{S}$ sphalerite	$\text{Tl}_2^{\text{I}}\text{S} \cdot \text{As}_3\text{S}_3$ lorandite	$2\text{Pb}^{\text{II}}\text{S} \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ jamesonite		
$\text{Cu}_2^{\text{I}}\text{S}$ chalcocite			$\text{Pb}^{\text{II}}\text{S}$ galena	As_2^3S_3 orpiment	
$\text{Cu}_3^{\text{I}}\text{As}$ domeykite				$\text{Cu}_3\text{As}^{\text{III}}\text{S}_{3-4}$ tennanite	
Cu^0 native copper	Zn^0 native zinc		Pb^0 native lead	As^0 native arsen	S^0 native sulphur
				$\text{FeAs}^{-\text{III}}\text{S}$ arseno- pyrite	$\text{FeS}_2^{-\text{II}}$ pyrite
					$\text{FeAsS}^{-\text{II}}$ arseno- pyrite
					$\text{FeS}^{-\text{II}}$ troilite (pyrrhotite)

states of increasing ionization occur in nature in series governed by a decreasing depth, i. e. by a simultaneous decrease of temperature and pressure. Each degree of ionization with their mean electronegativity mentioned above determine, therefore, presumably a roughly definite level of p - t -values and insofar a definite relative level of depth.

The above relations may be demonstrated by the following example. As elements of a variable valency, arsenic and antimony occur in very different forms and depths. (1) In the Co-Ni ore deposits pure arsenides and antimonides prevail. Investigations will be described in a following paper showing that the optimum depth of crystallization of the true types of Co-Ni ores is relatively great. (2) In the copper ore formation pure arsenides and arsenic-containing alloys (domeykite, algodonite, whitneyite) are of a small importance and form perhaps only by special secondary processes, whereas pure antimonides are almost or entirely lacking. In this type, the more important arsenic minerals are sulpho-salts containing a central As-Sb cation within the complex sulpho-anion: enargite, tetrahedrite, tennantite. The optimum depth of crystallization of this ore type is already smaller. (3) The Pb-Zn-Ag formation is even more differing from the Co-Ni formation. As and Sb appear here chiefly as a central cation of complex sulpho-anions. Arsenides are here completely lacking. The optimum depth of crystallization of this ore type is still smaller. (4) In the As-Sb-Hg ore formation both As and Sb form the cation of their chief minerals, orpiment, realgar and stibnite. This ore type is already a characteristic formation of the smallest depth of crystallization.

Thus the sequence of an increasing ionization represents, at the same time, a sequence of decreasing optimum depth of crystallization. In a following paper this problem will be further developed and its wider bearings expounded.

SUMMARY

Five different methods for the approximative determination of the depth of crystallization of igneous rocks and magmatic ores were established and applied. The idea of the application of three further methods is mentioned as well.

(1) Direct determination of the depth of crystallization by completing geological sections above the ore and igneous bodies by the thickness of strata eroded due to igneous activity. The determination of the thickness values of the strata is based on the geological investigation of the environment. Strata younger than the igneous rock or magmatic ore are not taken into consideration.

(2) Determination of depth by the size-analysis of the texture of igneous rocks. Texture depends chiefly on the depth of crystallization, on the size and form of the igneous body, on the distance of the wall rock, on the viscosity and composition of magma and, finally, on the possibility of a gravitative differentiation according to the settling velocities of crystallized particles. In this sense the size analysis of the texture gives indication to these factors.

(3) Determination of depth by a complex evaluation of the features of igneous bodies, such as volcanic, subvolcanic, high plutonic, deep plutonic, as well as of ore categories, such as crypto-, acro-, epi-, em-, endo- and hypobatholithic.

(4) Determination by evaluation of the morphological features of ore bodies, such as the vertical extension of mineralization, the degree of telescoping, the presence or absence of druses, of brecciated ores, of cockade, of colloid structures, of vugs, impregnations, etc.

- (5) Determination by the evaluation of ionization degrees of the ore based on the rule of shifting of the geochemical affinities.
- (6) Possibilities by determining the degree of metamorphism of the adjacent *pt*-sensitive rocks.
- (7) Possibilities by correlation of the equilibrium curves of thermometer and manometer minerals by the CLAPEYRON—CLAUSIUS equation.
- (8) Possibilities by experimental investigations on rock and ore metamorphism.

REFERENCES

1. SCHNEIDERHÖHN, H.: Lehrbuch der Erzlagerstättenkunde. Jena, 1941.
2. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Vorläufiges über den Kristallinitätsgrad der Eruptivgesteine und seine Beziehungen zur Erzverteilung. Mitt. d. berg- und hüttenmann. Abt. Sopron, XIII, 1941, 251—272.
3. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Erzverteilung und Kristallinität der Magmagesteine im innerkarpathischen Vulkanbogen. Mitt. d. berg- und hüttenmann. Abt. Sopron, XIII, 1941, 273—306.
4. HERRMANN, M.: A magmás kőzetek szövetének mennyiségi értelmezése (Quantitative evaluation of igneous texture). Földtani Közlöny, 83, 1953.
5. SCHNEIDERHÖHN, H. — BORCHERT, H.: Zonale Gliederung der Erzlagerstätten. N. Jb. Min., 1956, 136—178.
6. EMMONS, W. H.: Hypogene zoning in metalliferous lodes. Intern. Geol. Cong. Report, XVI. Sess. 1933, vol. 1. Washington, 1936, 417.
7. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Gesteinsumwandlung und Kohlengesteine. Acta Geologica Ac. Sci. Hung. I, 1952, 205—225.
8. INCERSOLL, L. R. — O. J. ZOBEL: An introduction to the mathematical theory of heat conduction, with engineering and geological application. Boston, 1913. Rev. ed. 1954.
9. SCHNEIDERHÖHN, H.: Time-temperature curves in relation to mineral associations in cooling intrusives. Econ. Geology, 29, 1934, 471—480.
10. ТАТАРИНОВ, П. М.: Условия образования месторождений рудных и нерудных полезных ископаемых. Москва, 1955.
11. RAMDONN, P.: Erzminerale und ihre Verwachsungen. Berlin, 1950.
12. SCHNEIDERHÖHN, H.: Erzlagerstätten. Kurzvorlesungen. Stuttgart, 1955.
13. HULIN, C. D.: Structural control of ore deposition. Econ. Geology, 24, 1929, 15—49.
14. SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Geokémia (Geochemistry, in Hungarian), Budapest, 1954.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛУБИНЫ ОБРАЗОВАНИЯ МАГМАТИЧЕСКИХ ПОРОД И РУД

Э. САДЕЦКИ-КАРДОШ

Резюме

С целью определения глубины кристаллизации магматических пород и руд описываются восемь способов, из которых пять применяются в следующей статье, а остальные три пока представляют теоретические возможности.

1. Непосредственное определение глубины кристаллизации на основании дополнения располагающейся над магматитом или рудным телом части геологических разрезов при помощи пополнения эродированных с магматической деятельности слоев соответственно мощностям залегающих на смежных территориях слоев.

2. Определение на основании гранулометрического анализа строения магматитов. Строение в первую очередь зависит от глубины кристаллизации, от величины и формы магматической массы, от отдаленности боковых пород, от состава и вязкости магмы и от возможности предварительных магматических нагреваний и гравитационной дифференциации по величине зерен.

3. Определение на основании комплексной оценки морфологических особенностей и вулканического, субвулканического, высокого и глубокого плутонического характера магматитов, а также категорий руды, а именно их крипто-, акро-, эпи-, эндо- или гипобатолитового характера.

4. Определение на основании морфологических характеров рудного тела, главным образом вертикального распространения оруденения, развития телескопического строения руды, а также на основании присутствия или отсутствия друз, брекчированных руд, кокардовых строений, коллоидных структур, полостей, импрегнаций руд.

5. Определение на основании степени ионизации руды, при помощи закона смещения геохимических средств.

6. Возможности определения на основании степени превращения боковых пород, чувствительных к давлению и теплоте.

7. Возможности определения на основании комплексной оценки кривых равновесия термометрических и манометрических минералов.

8. Возможности определения на основании опытов о превращении пород и руд.

ANGABEN ZUR HYDROTHERMALEN GENESE DES BENTONITS AUF GRUND VON UNTERSUCHUNGEN IN KOMLÓSKA

Von

V. SZÉKY-FUX

EÖTVÖS-UNIVERSITÄT, BUDAPEST

Die ungarischen Bentonite können vom Gesichtspunkt ihrer Entstehung in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden:

1. Zur ersten Gruppe gehören die Bentonite vorwiegend hydrothermalen Ursprungs des Eperjes—Tokajer Gebirges, die infolge der mit dem tertiären Vulkanismus verknüpften hydrothermalen Wirkungen entstanden sind. Solche sind die Bentonite von Mád, Komlóska und Végardó.

2. In den zweiten Typ können die Bentonite von Istenmező und von Transdanubien eingereiht werden (Istenmező, Nagytétény, Bárd). All diese sind infolge der im Meerwasser (halmyrolytisch) erfolgten Umbildung des Rhyolith- bzw. Dazituffes entstanden. Vom Gesichtspunkt ihrer mineralogischen und chemischen Zusammensetzung sind sie wesentlich einheitlicher als die Bentonite hydrothermalen Ursprungs. Innerhalb einer Lagerstätte zeigen sich bloss kleinere qualitative Abweichungen.

Von der Hauptgruppierung abgesehen, stellen alle ungarischen Bentonite — so auch der von Komlóska — auf Grund ihrer speziellen geologischen und genetischen Verhältnisse einen gesonderten Typ dar. Die eingehende Untersuchung des Bentonits von Komlóska dürfte zur Erweiterung der auf die Entstehung des Bentonits bezüglichen Kenntnisse beitragen.

Geologische Verhältnisse

Komlóska liegt in Nordungarn im mittleren Teil des Eperjes—Tokajer Gebirges, westlich von Sárospatak, nördlich von Tolesva, in einer Entfernung von etwa 15 km von diesen Ortschaften. In der Literatur wurde Komlóska auf Grund der Mitteilungen von SZABÓ bekannt, der es zum erstenmal unter dem Namen »Arany-Komlóska« erwähnte und als erster den »Kalzit thermalen Ursprungs« des Bolhásbergs beschrieb.

Die unmittelbare Umgebung von Komlóska wurde von LENGYEL und KULCSÁR geologisch kartiert. Sie setzten auf diesem Gebiete zwei voneinander gut absonderbare Andesiteruptionen voraus. Ihrer Meinung nach dürfte auch der

Bolhásberg, in dem die Bentonitstollen liegen, aus zwei verschiedenen Andesiten aufgebaut sein. Sie sind der Ansicht, dass der Pyroxen der ersten Andesiteruption hauptsächlich Augit ist, während in dem den Kamm des Bolhásberges bildenden jüngeren Andesit der Hypersthen gegenüber dem Augit vorherrscht.

In eigenen Untersuchungen konnte zwischen den von den zwei verschiedenen Eruptionen abgeleiteten Pyroxenandesiten kein petrographischer Unterschied festgestellt werden. Die sich im Augit-Hypersthen-Verhältnis zeigende Abweichung lässt sich nicht zufriedenstellend verallgemeinern. Auch der Kristallisationsgrad der Grudmasse der beiden Pyroxenandesite ist vollständig gleich, beide sind charakteristisch pilotaxitisch und entsprechen dem SZÁDECZKYSchen Kristallisationsgrad Nr. 4. Zwischen den mutmasslichen zwei Pyroxenandesiten lässt sich weder ein Agglomerat noch eine scharfe Grenze feststellen.

Auf dem sog. älteren Pyroxenandesit lagert sich an mehreren Stellen Bimsstein und Sanidin führender Rhyolittuff ab. Ein Kontakt zwischen dem sog. jungen Pyroxenandesit und dem Rhyolittuff ist nirgends zu beobachten.

Auf Grund all dieser Tatsachen scheint die Annahme der zwei Pyroxenandesiteruptionen in der Umgebung von Komlóska nicht vollständig begründet zu sein, ja einige Angaben sprechen eher für eine einzige Pyroxenandesitphase.

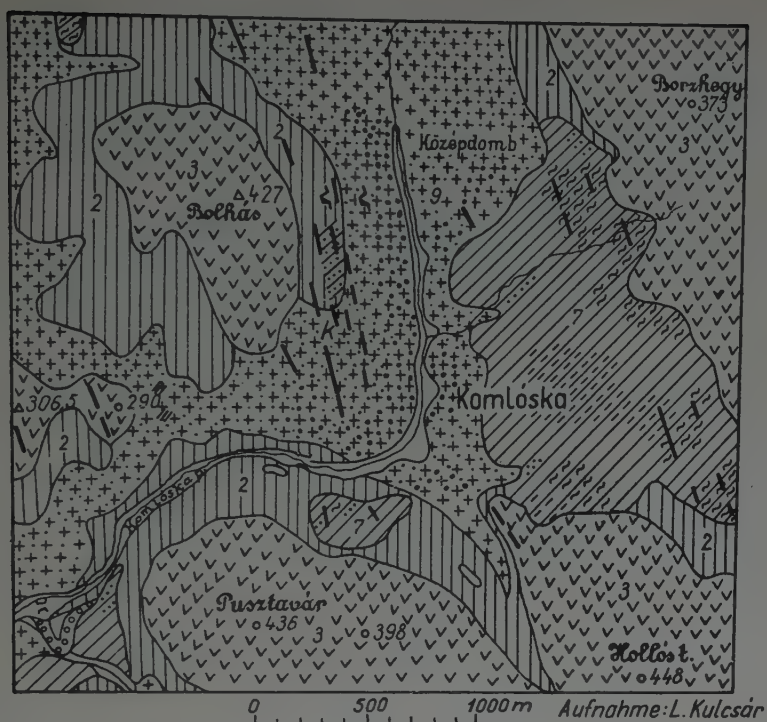
Die Schichtenfolge sowie die Verbreitung und das Alter der einzelnen Gebilde sind auf der von KULCSÁR aufgenommenen geologischen Karte dargestellt (Abb. 1).

Auf dem Osthang des Bolhásberges, parallel der Streichrichtung der Pyroxenandesitzüge, in nahezu nordsüdlicher Richtung (355°) können in einer Länge von mehreren hundert Metern Quarzit-Hydroquarzit-Kalzitgänge gefunden werden. Das Streichen des im Bolhásberg ausgebildeten Bentonitkörpers (355°) stimmt genau mit dem Streichen der Quarzit-Hydroquarzit-Kalzitgänge überein. Diese Änderungszonen setzen sich in unveränderter Streichrichtung gegen Norden zu, in den erz- und quarzführenden Gängen von Telkibánya fort. Dieses Streichen des Bentonitkörpers ist also den für das ganze Eperjes—Tokajer Gebirge charakteristischen haupttektonischen Richtungen gleich.

Die Aufschliessung des Bentonitkörpers ist in erster Linie mit dem Namen von FRITS verknüpft.

Der Bentonitkörper von Komlóska (Abb. 2) wird gegenwärtig durch drei Stollen in ostwestlicher Richtung aufgeschlossen.

Der Bentonit wurde zuerst in dem obersten, auf Pyrit gerichteten (»Mária«) Stollen (301 m ü. d. Adria) gefunden. Der mittlere »Neue« (»Új«-) Stollen (290 m ü. d. Adria) durchquert den Bentonitkörper in seiner ganzen Breite (60 m) und seine in der Streichrichtung verlaufenden Seitenstrecken schliessen den Bentonit in einer Länge von mehreren hundert Metern auf. Der unterste, »Frieden«- (»Béke«-) Grundstollen (240 m ü. d. Adria) zieht sich bis zu 226 m in Pyroxenandesit hin und erreicht nicht den Bentonit.



Zeichenerklärung :

- | | | | |
|----|--|--|-----------------------|
| 1 | | Alluvium | } Pleistozän, Holozän |
| 2 | | Hangschutt, Deckschichten (Nyírok) | |
| 3 | | Pyroxenandesit (augitischer Hypersthenandesit) | } Sarmat |
| 4 | | Kalzitgang | |
| 5 | | Pyrit-Markasitader | |
| 6 | | Quarzitgang | |
| 7 | | Bimsstein führender Rhyolithtuff | |
| 7a | | Bentonitisierter Rhyolithtuff | |
| 7b | | Verockerter Rhyolithtuff | |
| 7c | | Verkieselter Rhyolithtuff | } Oberes Mediterran |
| 8 | | Andesitagglomerat | |
| 9 | | Pyroxenandesit (hyperstheniger Augitandesit) | |
| 9a | | Propylitisierter Pyroxenandesit | |
| 9b | | Kaolinisierter Pyroxenandesit | |

Abb. 1. Geologische Karte der Umgebung von Komlóska

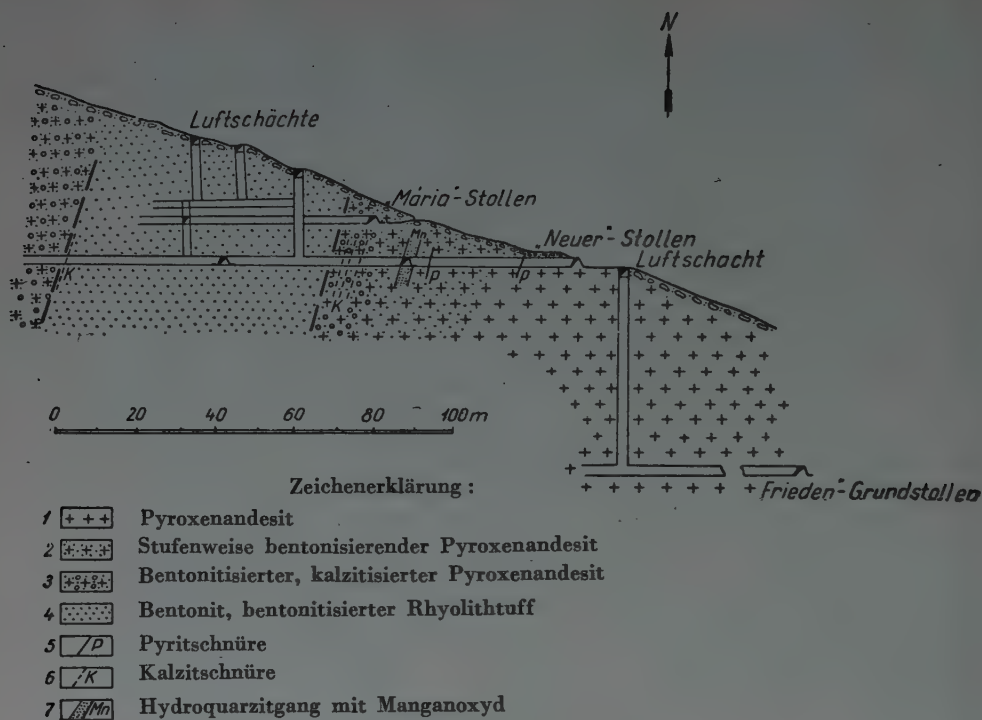


Abb. 2. Profil des Bentonitvorkommens von Komlóska

Entstehung und Charakterisierung der Bentonitarten

Aus dem Vorhergehenden und der Abb. 2 ist ersichtlich, dass zur Klärung der genetischen, petrographischen und geochemischen Verhältnisse des Bentonits von Komlóska der »Neue« Stollen am geeignetsten war. Die Stellen, von wo Proben eingesammelt wurden, sind in Abb. 3 angegeben.

Der »Neue« Stollen zieht sich bis ungefähr 35 m im violettgrauen, an porphyrischen Gemengteilen reichen, sog. älteren Pyroxenandesit hin. Die Feldspäte sind gut erkennbar, häufig glasig glänzend. Die farbigen Gemengteile lassen sich makroskopisch nicht genau bestimmen, ihr Platz wird häufig durch ein gelblich-grünes, schwärzlich-braunes limonitisches Umwandlungsprodukt eingenommen.

Die Grundmasse ist pilotaxitisch, sie besteht aus Feldspatleisten, aus etwas Pyroxen und zahlreichen opaken Körnern. Unter den porphyrischen Gemengteilen erreicht der Plagioklas die grössten Dimensionen. Es herrschen hauptsächlich die Korngrößen von $1,2 \times 0,9$ mm und $0,5 \times 0,25$ mm vor. Der Plagioklas ist durchsichtig; Albitzwillingslamellen, zonaler Aufbau sind häufig. Auf Grund der in der symmetrischen Zone gemessenen Auslöschungsschiefe ($Ab = 57\%$, $An = 43\%$) entspricht er dem Labrador.

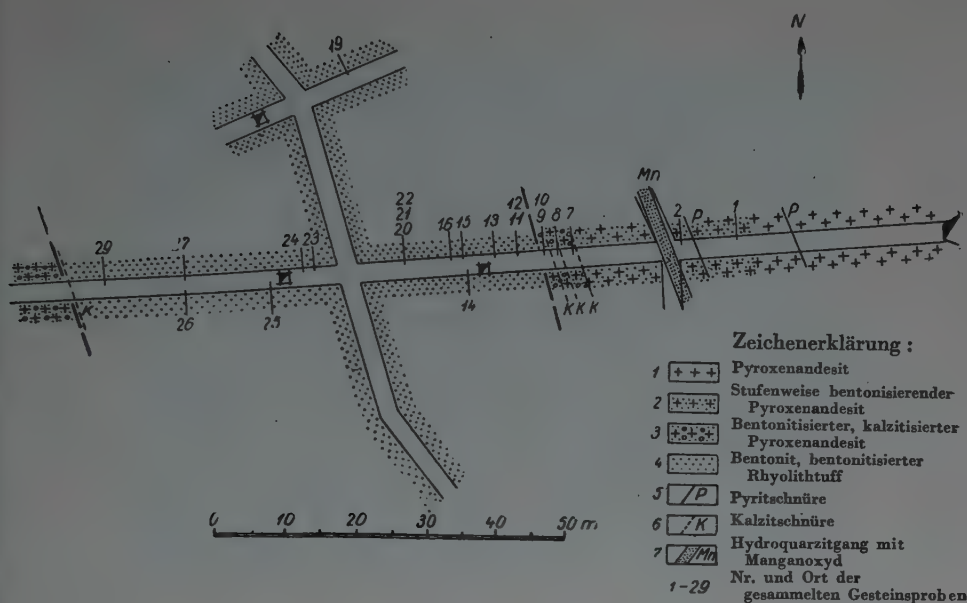


Abb. 3. Grundriss des »Neuen« Stollens von Komlócska.

Die farbigen porphyrischen Gemengeteile sind ausschliesslich durch Pyroxene vertreten. Der Augit ist etwas häufiger. Die Durchschnittskorngrösse der porphyrischen Augite beträgt $0,6 \times 0,2$ mm. Die bei den Augiten gemessene Auslöschungsschiefe n_g/c $48-52^\circ$ weist auf einen diopsoiden Charakter hin. Der Hypersthen kommt zumeist in einer Korngrösse von $0,8 \times 0,2$ mm vor. Die Ergebnisse der chemischen Analyse des Gesteins sind in der Tabelle I ersichtlich.

Eine gewisse, auf hydrothermale Wirkungen hinweisende Änderung ist in dem ganzen Andesitkomplex des »Neuen« Stollens zu beobachten. Es kommen häufig schmale Pyritschnüre, Kalzitadern und Verkrustungen von Opalen vor.

Zwischen 38 und 48 m vom Eingang an gerechnet finden sich mehrere Manganoxidschnüre und bei 41 m ein sog. »Mn-Gang«. Dieser Gang ist ein typisches hydrothermales Gebilde. Das bräunlich-schwarze Manganerz erscheint in einer tektonisch gestörten Zone, wo es die zelligen, hohlen, kieselführenden Teile ausfüllt und die restlichen Andesitblöcke in Form von 15–20 cm grossen Schnüren gleich einem Netz überzieht. Die Erscheinung des Mn ist in den Hydrothermen mit niedriger Temperatur sehr charakteristisch. Der aus 15–20 cm grossen Schnüren bestehende sog. Gang ist 2 m mächtig und bildet sich nachträglich in eine zum grossen Teil aus Pyroluzit und Waad bestehende Masse um. Sein MnO -Gehalt beträgt 34,05%, sein Gehalt an metallischem Mn 26,84% (Anal. Erzsébet SERÉNYI), was gegebenenfalls eine praktische Verwertung in den Bereich der Möglichkeiten rücken lässt.

Tabelle I

	Probe Nr. 1	Probe Nr. 2	Probe Nr. 9
	Pyroxenandesit	Bentonitisierter Pyroxenandesit	Bentonitisierter Pyroxenandesit
	Komlóska, neuer Grund- stollen 30 m vom Eingang, Nordseite Anal.: V. TOLNAY Gew. %	Komlóska, neuer Grund- stollen 38 m vom Eingang, Nordseite Anal.: V. TOLNAY Gew. %	Komlóska, neuer Grund- stollen 58 m vom Eingang, Nordseite Anal.: V. TOLNAY Gew. %
SiO ₂	60,76	60,57	54,33
TiO ₂	0,40	0,69	0,57
Al ₂ O ₃	16,27	17,33	16,11
Fe ₂ O ₃	3,54	3,98	5,50
FeO	2,17	1,21	0,11
MnO	0,06	0,05	0,01
MgO	4,14	2,25	3,77
CaO	6,40	6,59	2,79
Na ₂ O	1,48	2,30	0,89
K ₂ O	2,14	2,18	1,07
H ₂ O ⁺	1,28	0,68	3,89
H ₂ O ⁻	1,49	2,20 (bei 300° C)	10,89
P ₂ O ₅	0,10	0,10	0,08
CO ₂	0,02	Sp.	0,02
	100,25	100,13	100,03

Zwischen 53 und 55 m vermehren sich die Kalzitschnüre bedeutend, der zersetzte lilafarbene Andesit wird völlig zu Kalzit und Bentonit. Die bentonitisierten Andesitteile umschliessen bloss einige unversehrtere Andesitblöcke. Zwischen 50 und 60 m verschwinden allmählich auch diese Andesitblöcke und der Stollen durchquert die verschiedensten Bentonite.

Diese allmähliche Umwandlung des Andesits, seine Bentonitisierung wird auch durch die Angaben der chemischen Analyse, der mikroskopischen Untersuchungen und der Differentialthermoanalyse bestätigt.

In dem SiO₂-, Al₂O₃- und TiO₂-Gehalt ist keine wesentliche Änderung ersichtlich.

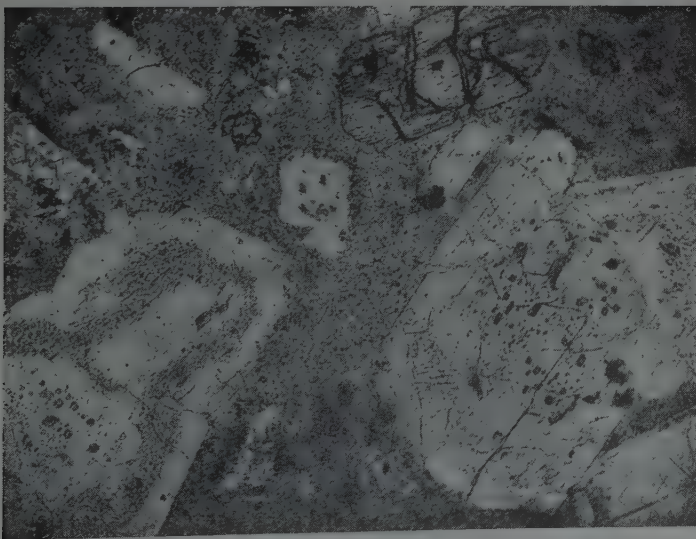
Die bis zu einem gewissen Grad eintretende Verringerung des SiO₂-Gehaltes hängt mit der verhältnismässigen grossen Zunahme des Wassergehaltes zusammen. Das H₂O⁺, d. h. das strukturell gebundene Wasser, erhöht sich auf mehr als das Doppelte und das H₂O⁻, das Adsorptionswasser, auf nahezu das Achtfache.

Im MgO, Na₂O und vornehmlich im CaO-Gehalt tritt jedoch eine bedeutende Verringerung ein, wofür die verhältnismässige Zunahme des Wassergehaltes

Tafel I



1. Bei der Bentonitisierung des Pyroxenandesits setzt die Bildung der Tonminerale im Augit und Hypersthen längs der senkrecht zur Faserung verlaufenden Risse und in den Randzonen ein



2. Längs der Risse und in den Glaseinschlüssen der porphyrischen Feldspäte ist bei starker Vergrößerung Notronit bzw. Montmorillonit erkennbar. Die kleinen Montmorillonitflecken ordnen sich in den grossen Feldspateinbettungen entsprechend der Verteilung der Glaseinschlüsse häufig kranzartig an.

keine Erklärung bietet. Es ist allbekannt, dass sich der Alkali- und Erdalkalimetallgehalt bei der Montmorillonitbildung um 70 bis 80% verringert. Dies stimmt gut mit der Umwandlung fast des ganzen Fe^{2+} -Gehalts zu Fe^{3+} überein. Laut SZÁDECZKY begünstigen die Oxydationsbedingungen die Umwandlung der Pyroxene und Feldspäte in Tonminerale und ermöglichen, dass sich das Aluminium mit der Koordinationszahl 4 im Kristallgitter zu einem dem Schichtengitter entsprechenden Aluminium mit der Koordinationszahl 6 umordnet.

Die Bildung der Tonminerale setzt in den Rissen der farbigen porphyrischen Einbettungen, in den Randzonen, längs der Risse der porphyrischen Feldspäte und in den Glaseinschlüssen ein.

Im Augit und im Hypersthen bildet sich längs der senkrecht zur Faserung verlaufenden Risse und in den randlichen Partien ein grünlich-gelbes Band. Besonders charakteristisch für diese Randpartien sind die im faserig ausgebildeten, schwach pleochroitischen (gelblich-grünen, dunkelbraunen) Band angeordneten Nontronitkristalle (s. Tafel I).

Der Nontronit bzw. der Montmorillonit füllen die farbige porphyrische Einbettung erst mit dem Fortschreiten der Bentonitisierung vollständig aus.

Die Feldspäte sind im bentonisierenden Andesit gewöhnlich intakt, frisch, albitzwillingslamelliert, zonal, doch ist bei starker Vergrößerung ($270\times$) gelblich-grüner, faserig oder tafelig ausgebildeter Nontronit bzw. gelblich-grauer Montmorillonit längs der feinen Risse und an der Stelle der Glaseinschlüsse erkennbar. Die Bildung des Nontronits wurde offenbar durch den Eisengehalt der entlang den Rissen einsickernden Lösungen ermöglicht. Die kleinen Montmorillonitflecken ordnen sich in den grossen Feldspäteinbettungen, der Anordnung der Glaseinschlüsse entsprechend, häufig kranzartig an. Oftmals geht die Bentonitisierung des Feldspats längs der Risse von der Grundmasse aus (s. Tafel I).

Obgleich die längs der Risse stattfindende Umbildung des Plagioklases zusammen mit der der Pyroxene einsetzt, tritt die vollständige Montmorillonitisierung der Pyroxene dennoch in allen Fällen vor der der Plagioklase ein. Die geochemische Deutung dieses Vorgangs ist einfach. Es ist allgemein gültig, dass die spät kristallisierenden, über einen hohen Silifikationsgrad und ein kleines Verbindungspotential verfügenden Mineralien (Feldspat, Quarz) widerstandsfähiger sind. Die grössere Verwitterung des Hypersthens und des Augits wird neben dem grösseren Verbindungspotential auch noch dadurch erhöht, dass sie ein Element (Fe) von so veränderlicher Wertigkeit enthalten, das die bei den natürlichen Redoxwerten mögliche grösste Wertigkeit noch nicht erreicht hat und so unter den oxydativen Verhältnissen instabil wird.

Am wichtigsten und vom Gesichtspunkt der Bentonitgenese am interessantesten ist die Montmorillonitisierung der Grundmasse, die gleichzeitig mit der Umwandlung der porphyrischen Einbettungen beginnt. In der pilotaxitischen Grundmasse entstehen Montmorillonitflecken, mandelförmige Hohlräume, wobei die von diesen ausgehenden Fortsätze schliesslich ein zusammenhängendes Gerüst

bilden. Die einzelnen Mandeln erscheinen mit blossen Auge oder bei kleiner Vergrößerung als grünlich-gelbe, fettig glänzende kleine Flecken, die sich bei starker Vergrößerung als faserige, häufig sphärolitische Montmorillonitaggregate erweisen.

Mit dem Fortschreiten der Verwitterung fallen diese Montmorillonitaggregate in vielen Fällen aus dem Gestein heraus und hinterlassen zehntel-millimetergrosse Löcher.

Eine ähnliche Erscheinung beobachteten SCHÜLLER und KÖHLER im Steinberger Basalt-Bentonit, wo nach dem Herausfallen der montmorillonitisierten

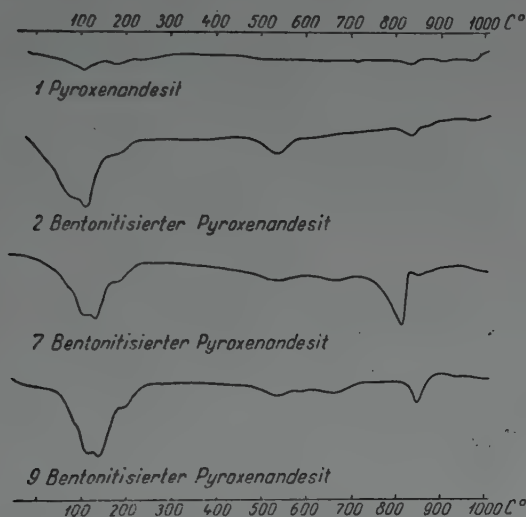


Abb. 4. Die stufenweise Bentonitisierung des Pyroxenandesits im »Neuen« Stollen von Komlóška (Aufgenommen von B. KLİBORSZKY)
In den Proben Nr. 1—9 ist die Erhöhung des Montmorillonitgehaltes deutlich erkennbar. Die Spitze der Probe Nr. 2 bei 500—600° C stammt von Illit, die der Probe Nr. 7 über 800° C von Kalzit

Teile das aus der Grundmasse zurückgebliebene Gerüst völlig an Tuff erinnert, obgleich es petrographisch in keinerlei Beziehung zu diesem steht [15].

Die Montmorillonitisierung lässt sich auch an Hand der hier gezeigten Differentialthermokurven gut verfolgen (Abb. 4). Laut der Kurven der Proben Nr. 1, 2, 7 und 9 steigt der Montmorillonitgehalt allmählich bis zu etwa 40% an. In einer kleineren prozentualen Menge ist in allen Proben auch Illit nachweisbar. Wegen seines nahezu gleichen Brechungsindex und seiner nahezu gleichen Erscheinungsform gelang es nicht, den Illit mikroskopisch vom Montmorillonit abzusondern. Eine ansehnlichere Menge, ungefähr 40%, erreicht er in Probe Nr. 2. Dies beweist jedoch auch, dass der Illit bei der Umwandlung des Pyroxenandesits eine Übergangsphase des Feldspatabbaues darstellt.

60 bis 120 m vom Eingang gerechnet durchquert der »Neue« Stollen mannigfaltige Bentonitarten. Diese werden in der Praxis auf Grund ihrer Beschaffenheit und ihres kolloidchemischen Verhaltens in vier Hauptgruppen eingeteilt:

1. weisser, knetbarer Bentonit,
2. weisser, harter, porzellanartiger Bentonit,
3. grüner Bentonit,
4. gelblich-grüner, fettig anführender, knetbarer Bentonit.

1. Der weisse, knetbare Bentonit, der bis zu 62—90 m vom Eingang gerechnet anhält, ist durch die Proben Nr. 11, 13, 15, 16, 20 und 24 vertreten (Abb. 3).

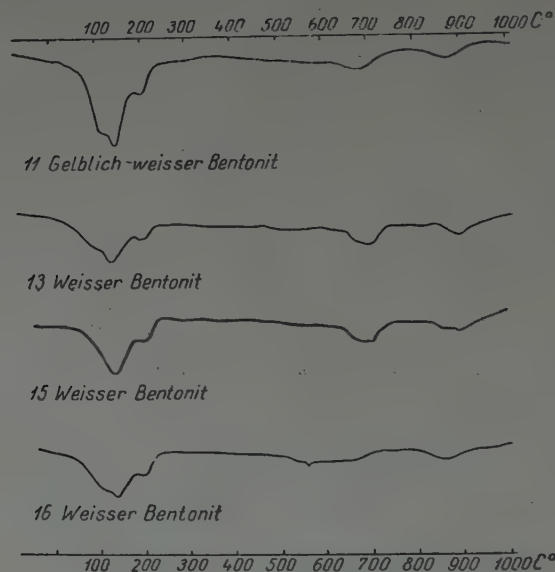


Abb. 5. Differentialthermokurven des weissen knetbaren Bentonits von Komlóska (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY)

Montmorillonitgehalt 50—60%. Der Illit spielt eine untergeordnete Rolle. Die Kurve der Probe Nr. 16 zeigt gut den 10% übertreffenden Quarzgehalt, der die Herkunft von Rhyolithuff bestätigt

Er ist ein gewöhnlich rauh oder fettig anführendes Gestein, das häufig grüne oder rosa Flecken zeigt und im Wasser zerfällt. Der grösste Teil der Masse (85—95%) kann abgeschlämmt werden.

Die leichte Fraktion des 5 bis 15% ausmachenden Schlämmsrückstandes besteht aus nicht schlämbbarem Gesteinsschutt, gräulichen, fettig glänzenden, häufig dihexaedrisch ausgebildeten und korrodierten Quarzkristallen und aus den Quarzvarietäten Opal und Chalzedon.

Die Menge der schweren mineralischen Fraktion des Schlämmsrückstandes bleibt stark unter 1%. Sie besteht hauptsächlich aus *Limonit* und

Hämatit. Ausser dem Limonit konnten mikroskopisch noch folgende Minerale nachgewiesen werden:

rosa, bipyramidal ausgebildeter *Zirkon*, *Magnetit*, bräunlich-roter *Rutil*, *Granat*, gelblich-brauner, metallig glänzender, tetraedrisch und rhombendodekaedrisch ausgebildeter *Sphalerit*, *Pyrit*, charakteristischer, durch Spaltung entstandener *Galenitwürfel*.

Der dihexaedrische Quarz, Zirkon, Magnetit sind unbestreitbar die ursprünglichen Gemengteile des Gesteines. Die übrigen sind hydrothermalen Ursprungs und lassen auf die Temperatur der Bentonitbildung folgern.

Das Vorkommen des dihexaedrischen Quarzes in einer solchen, häufig sogar 10% übersteigenden Menge (s. Differentialthermokurve der Probe Nr. 16), schliesst den auf Grund des scheinbar völlig stufenweisen Überganges zwischen dem Andesit und Bentonit mit Recht annehmbaren Andesitursprung aus und weist auf Rhyolithtuff hin. Dies wird auch durch die im Stollen beobachtete horizontale Lagerung, durch die im Bentonit befindlichen Bimssteine, durch die von KULCSÁR in der Grube gefundenen Versteinerungen, durch den in den Oberflächenaussparungen beobachteten, nicht zersetzten Rhyolithtuff und durch die analytischen Angaben der Tabelle II bestätigt.

Tabelle II

	Probe Nr. 11 Bentonit (gelblich-weiss) Komlóská »Neuere« Grund- stollen 62 m vom Eingang Anal.: A. GUZY Gew. %		Probe Nr. 15 Bentonit (weiss) Komlóská »Neuere« Grund- stollen 70 m vom Eingang Anal.: E. SERÉNYI Gew. %
SiO ₂	67,28	SiO ₂	71,20
TiO ₂	0,29	TiO ₂	0,09
Al ₂ O ₃	12,44	Al ₂ O ₃	11,60
Fe ₂ O ₃	2,30	Fe ₂ O ₃	1,72
FeO	0,08	FeO	0,03
MnO	0,005	MnO	0,008
MgO	2,08	MgO	1,99
CaO	1,91	CaO	1,38
Na ₂ O	0,09	Na ₂ O	0,35
K ₂ O	2,57	K ₂ O	0,66
H ₂ O ⁺	2,22	H ₂ O ⁺	2,97
H ₂ O ⁻	8,76	H ₂ O ⁻	8,25
P ₂ O ₅	0,015	P ₂ O ₅	0,02
CO ₂	0,02	CO ₂	0,009
S	0,12		
	100,18		100,28

Montmorillonitgehalt 50%

Montmorillonitgehalt 51%

Der im Vergleich zu Al_2O_3 grosse SiO_2 -Gehalt der aus dem Abbau des Gesteines und nicht aus hydrothermalen Lösungen stammt, bestätigt die ursprüngliche rhyolithische Herkunft.

Die ersten Mitteilungen über die mineralische Zusammensetzung des ungarischen Bentonits stammen von VENDEL [20]. Das spezielle Montmorillonitgebilde bei Komló wurde von TOKODY [18] beschrieben.

Über die Zusammensetzung der Tonminerale des Bentonits von Komlóska veröffentlichte als erster NACY genauere Angaben. Auf Grund der Differentialthermoanalyse und der röntgenographischen Aufnahmen stellte er einen Montmorillonitgehalt von 67% und einen Illitgehalt von 10% fest.

Dieser grosse Montmorillonitgehalt kann jedoch nicht verallgemeinert werden. Auf Grund der Differentialthermoanalyse und der Bestimmung (M. ERNSZT) mit der Methode von BUZÁCH und SZEPESY schwankt der Montmorillonitgehalt des weissen, knetbaren Bentonits (s. auch die DTA-Kurven der Proben Nr. 11, 13, 15, 16, 24 und 27) zwischen 50 und 60% und nähert sich nur selten 70%, dagegen kann er sogar bis zu 30% sinken. Die Menge des Illits beträgt im weissen Bentonit 5–6% und erreicht nur ausnahmsweise 10%.

In Kurve Nr. 16 ist ausserdem der häufig 10% übersteigende Quarzgehalt gut ersichtlich. Diese Quarzmenge ist auch vom Gesichtspunkt des kolloidchemischen Verhaltens, der Eigenschaften bzw. der praktischen Verwertung sehr wesentlich.

Laut der Untersuchungen von BUZÁCH beträgt die Verfestigungszeit der wässrigen Suspension des 5%igen Natrium-Montmorillonits in dem gewöhnlich benutzten Reagenzglas 52 Minuten. Wird zu dieser Suspension reiner, feiner Quarzstaub (ungefähr $5\ \mu$) in stets grösserer Menge hinzugegeben, so vermindert sich die Verfestigungszeit je nach der hinzugefügten Quarzmenge beträchtlich und steigt dann wieder an. Die Ursache dafür ist, dass zwischen dem Quarz und dem Montmorillonit eine grosse Adhäsion besteht, so dass bei der thixotropen Verfestigung die Aggregation zumeist zwischen den Quarzteilen und dem Montmorillonit erfolgt. Die Verfestigungszeit nimmt also ab. Eine weitere Zugabe von Quarz bedeutet also im Wesen die Verdünnung des Systems, was eine Erhöhung der Verfestigungszeit zur Folge hat. Wird zu diesem System Ferrisalz oder Ammoniumsalz in einer Menge von 2–3 mM hinzugefügt, so sinkt bei einer ungefähr 20- bis 22%igen Quarzmenge die Verfestigungszeit auf Null. Bei einer so kleinen Konzentration verändern nämlich die Ferriionen schon das Vorzeichen der Ladung des Quarzes, sie verleihen ihm eine positive Ladung, während sie auf den Montmorillonit noch nicht ladungsverändernd wirken. Auf diese Weise wird die Adhäsion zwischen dem Quarz und dem Montmorillonit noch grösser [2].

Die Änderung der Eigenschaften der aus Quarz enthaltenden Montmorillonitsuspensionen hergestellten Filme steht im Einklang mit der Änderung der thixotropen Verfestigung.

Die eine bedeutende Menge Quarz enthaltenden weissen Bentonite von

Komlóska kommen in feingemahlenem Zustand zur Verwendung. Im Sinne der vorstehenden Ausführungen wird ihre Verfestigungszeit durch den kristallinen Quarzgehalt wesentlich beeinflusst.

Doch ist auch die Anwesenheit der häufig in grosser Menge vorkommenden amorphen und kryptokristallinen Quarzvarietäten vom Gesichtspunkt der praktischen Verwendung nicht gleichgültig. Dies steht im engsten Zusammenhang mit dem sog. Altern des Gels.

Bei der unter hydrolytischer Wirkung stattfindenden Zersetzung der Silikatminerale bildet sich Opal. Dieser erstarrte, amorphe Hydrogel ist ähnlich wie der Montmorillonit häufig imstande, eine Wassermenge von sogar 20% zu adsorbieren, und zeigt auch andere kolloidchemische Eigenschaften. Diese Eigenschaften (Schwellungsfähigkeit, Verfestigungszeit) verändern sich je nach dem Wassergehalt beträchtlich. Sein Nachweis mit Hilfe von Differentialthermogrammen ist insbesondere neben Montmorillonit äusserst schwierig. Begreiflicherweise hat er bloss bei 110° eine endotherme Spitze, die mit der ersten Spitze des Montmorillonits zusammenfällt. Mikroskopisch liess sich aber feststellen, dass sich der verhältnismässig seltene Opal (s. Proben Nr. 8, 12) zumeist zu einer Chalzedonart mit körniger Struktur (Lutezit, Quarzin) umbildet. Die feine Struktur des Chalzedons ermöglicht auch die Adsorption einer gewissen Wassermenge. Im weissen Bentonit von Komlóska erreicht die Menge der chalzedonischen Quarzvarietäten oftmals sogar 10 bis 20% (z. B. Proben Nr. 15, 16, 20, 22 und 23).

2. Mit dem allmählichen Verlust seines Wassergehaltes kann sich der Opal nicht nur zu Chalzedon sondern auch zu Quarz umwandeln. In diesem Falle tritt der Bentonit als hartes, im Wasser nicht zerfallendes, quarzartiges Gestein auf. Dieses quarzartige Gestein repräsentiert den zweiten Typ des Komlóskaer Bentonits, den harten weissen Bentonit, der sich bloss bei Anwendung eines Spezialverfahrens peptisieren lässt.

Also übt der Hydratationszustand der Kieselsäure eine aussergewöhnlich starke Wirkung auf die kolloidchemischen Eigenschaften des Bentonits aus. Ein bedeutender Wassergehalt erhöht in grossem Masse die Peptisierbarkeit des Montmorillonits, dagegen kann der durch die Umkristallisierung des Opals bzw. Chalzedons oder der aus Kolloidlösungen gebildete, fein verteilte, kristalline Quarz das auf die Einwirkung des Wassers eintretende Verschwinden der Montmorillonitlamellen verhindern und hierdurch die Peptisierbarkeit verringern.

Die Mannigfaltigkeit der Zusammensetzung der hydrothermalen Lösungen und ihres pH-Wertes hat die hochgradige Mobilisierung der Kieselsäure zur Folge. Diese Lösungen greifen häufig sogar die dihexaedrischen Quarze an. Dies geht auch aus dem Umstand hervor, dass während in den Proben Nr. 11, 13, 15 und 16 die dihexaedrischen Quarze sehr häufig vorkommen, sie in den Proben Nr. 20, 21, 23, 24 und 27 viel seltener sind und dass sich an ihnen charakteristische Auflösungserscheinungen beobachten lassen. Die hydrothermalen Lösungen

griffen sogar die gut ausgebildeten Quarzkristalle an und mobilisierten die verschiedenen kryptokristallinen und amorphen Quarzvarietäten somit noch leichter. Diese Lösungen lagerten einen grossen Teil ihres Kieselsäuregehaltes auf den oberen Teilen ab (Tabelle III). Aus diesem Grund findet sich, vornehmlich im »Mária«-Stollen (s. Abb. 2), der quarzartige Bentonit mit hohem Kieselsäuregehalt.

Tabelle III

Probe Nr. 33 Weisser (harter) Bentonit Komlóska, »Mária«-Stollen Anal.: V. TOLNAY Gew. %	
SiO ₂	77,39
TiO ₂	0,03
Al ₂ O ₃	9,35
Fe ₂ O ₃	1,01
FeO	0,08
MnO	0,01
MgO	0,76
CaO	0,57
Na ₂ O	0,21
K ₂ O	0,87
H ₂ O ⁺	2,36
H ₂ O ⁻ (300° C)	7,24
P ₂ O ₅	0,04
CO ₂	—
	99,92

Montmorillonitgehalt 42%

Aus den analytischen Angaben ist ersichtlich, dass der SiO₂-Gehalt des weissen harten Bentonits der höchste unter allen Bentonitarten ist. Dieser Wert ist besonders hoch im Vergleich zu dem Al₂O₃-Gehalt.

Ein solches Gestein kann natürlich nicht abgeschlämmt werden. Auf Grund der mikroskopischen Untersuchung, der chemischen Analyse und der DTA-Kurve ist seine durchschnittliche mineralische Zusammensetzung die folgende :

Montmorillonit	45%
Illit	10%
Kieselsäurevariante	40%
Hämatit, Limonit u. a.	5%

Dieser Bentonittyp kann unmittelbar aus hydrothermalen Ionenlösungen durch die Auskristallisierung von Quarz entstehen. Doch kann er sich im Laufe der geologischen Zeiten auch durch den allmählichen Wasserverlust bzw. durch

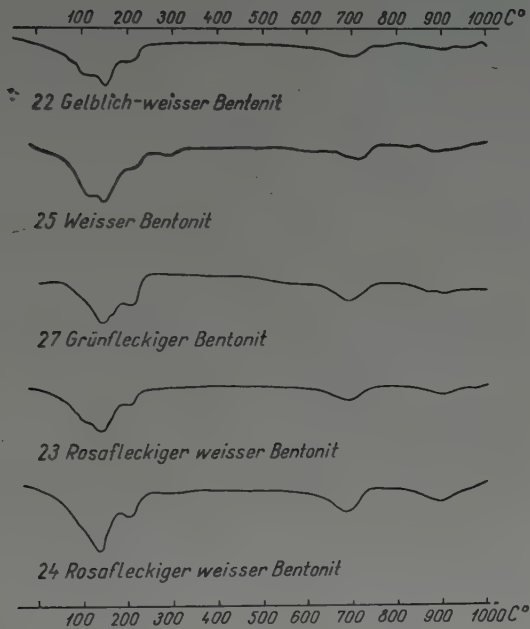


Abb. 6. Differentialthermokurven der weissen und farbigen Übergangsarten des weissen knetbaren Bentonits von Komlóska. (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY.)
Durchschnittlicher Montmorillonitgehalt: 60%

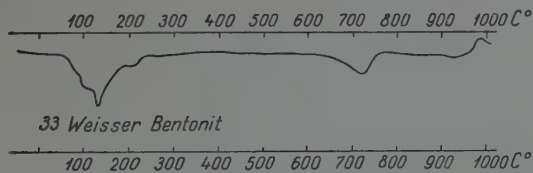


Abb. 7. Differentialthermokurve des weissen harten Bentonits von Komlóska. (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY.)
Montmorillonitgehalt: 50%

Umkristallisierung der Opal- und Chalzedonarten ausbilden. Er lässt sich auch künstlich hervorbringen, insbesondere wenn eine Übertrocknung erfolgt.

Zwischen dem knetbaren und schlämbbaren weissen Bentonit und dem harten weissen Bentonit gibt es je nach der Beschaffenheit der Kieselsäurevariante und je nach den Hydratationsverhältnissen zahlreiche Übergänge.

Der weisse, knetbare Bentonit hat ausser den Übergangstypen auch noch mehrere andere Abarten. Stellenweise zeigt er grüne oder rosa Flecken. Ein solcher ist auch der unter Nr. 27 eingesammelte Bentonit. Seine mineralische Zusammensetzung, sein Montmorillonitgehalt von 55—60% (s. Abb. 6), seine Genese (dihexaedrische Quarze) stimmen vollständig mit dem weichen, weissen Bentonit überein. Die Färbung seiner grünen Flecken stammt von fein verteilten Ferroverbindungen, die vom Montmorillonit interlaminar adsorbiert wurden. Die Adsorption des Farbstoffes an die Kolloidteile wird durch den beinahe vollständig weissen Schlämmungsrückstand bestätigt.

Die auf dieselbe Ursache zurückzuführende Färbung des rosagefleckten weissen Bentonits (Proben Nr. 23 und 24) stammt von dem in ähnlicher Weise adsorbierten MnSO_4 .

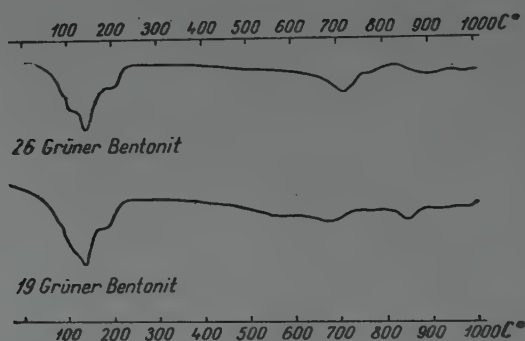


Abb. 8. Differentialthermokurven des grünen Bentonits von Komlósa. (Aufgenommen vom B. KLIBURSZKY.)

3. Das gleiche gilt auch für den 3. Typ des Komlósaer Bentonits, für den grünen Bentonit von verschiedenen Farbtönen. Der eine Teil dieser Bentonite wird nach dem Verlust der Grubenfeuchtigkeit wesentlich fahler (Probe Nr. 26), während der andere Teil, der seine Farbe beibehaltende dunkelgrüne Bentonit in seiner äusseren Erscheinung einem grünversteinerten Andesit sehr ähnlich ist (Probe Nr. 19). Beide sind aber aus Rhyolithtuff entstanden, wie dies auch aus ihrem Gehalt an dihexaedrischem Quarz hervorgeht. Der Montmorillonitgehalt ist gross: 60—70% (s. Abb. 8). Bei starker Vergrösserung ist deutlich zu erkennen, dass sich die Färbung bloss auf einzelne Teile des Gesteines beschränkt. In seiner schweren mineralischen Fraktion ist nur die *Limonit-* und *Hämatitmenge* beträchtlich. Auch die wenigen nachweisbaren kleinen *Zirkone*, *Magnetite* zeugen für die Herkunft aus Rhyolithtuff.

Der grüne Bentonit stimmt also genetisch mit dem weissen Bentonit überein. Er kommt hauptsächlich in der zweiten Hälfte des Stollens, in der Nähe der Andesitgrenze vor. Sein grüner Farbstoff ist infolge einer Reduktions-

wirkung, wahrscheinlich aus Eisenverbindungen, die sich bei der Zersetzung des Andesits bildeten, bzw. aus hydrothermaletem Pyrit entstanden.

4. Die vierte Hauptgruppe des Bentonits von Komlóska wird von dem an der Grenze des Andesits gebildeten, gelblich-grünen, weichen, plastischen, kalzitartigen Bentonit gebildet (s. Abb. 2).

Sein Montmorillonitgehalt erreicht häufig 70%. In seinem Schlämmsrückstand ist ausser den zahlreichen *Opal*- und *Kalzit*gemengteilen auch der in der Abhandlung von NAGY röntgenographisch festgestellte *Plagioklas* gut nachweisbar. Unter den mineralischen Gemengteilen des Andesits widersteht nämlich der Plagioklas am längsten der Bentonitisierung. An der Grenze vom Andesit und Rhyolithtuff gelangten bei der Verwerfung des letzteren einige Andesitblöcke in den Rhyolithtuff. Einen solchen vollständig bentonitisierten Andesitblock stellt z. B. die Bentonitprobe Nr. 12 dar.

Tabelle IV

Probe Nr. 12 <i>Gelblichgrüner Bentonit</i> Komlóska, Neuer Stollen 62 m vom Eingang Anal.: A. GUZY Gew. %	
SiO ₂	51,77
TiO ₂	0,65
Al ₂ O ₃	18,97
Fe ₂ O ₃	3,64
FeO	0,22
MnO	0,005
MgO	2,87
CaO	1,28
Na ₂ O	0,19
K ₂ O	1,62
H ₂ O ⁺	4,21
H ₂ O ⁻	14,92
P ₂ O ₅	0,007
CO ₂	0,05
S	0,13
	100,53
O ⁻	0,06
	100,47

Montmorillonitgehalt 60%

Dieser Bentonittyp zeichnet sich unter allen Bentoniten durch seinen niedrigen SiO₂- und hohen Montmorillonitgehalt aus (s. die DTA-Kurve in

Abb. 9). Der Illitgehalt dieses Bentonits ist ebenfalls bedeutend (etwa 15—20%), was wahrscheinlich auf das aus dem Rhyolithtuff aufgenommene nachträglich gebundene K zurückzuführen ist. Der chemischen Analyse zufolge enthält er

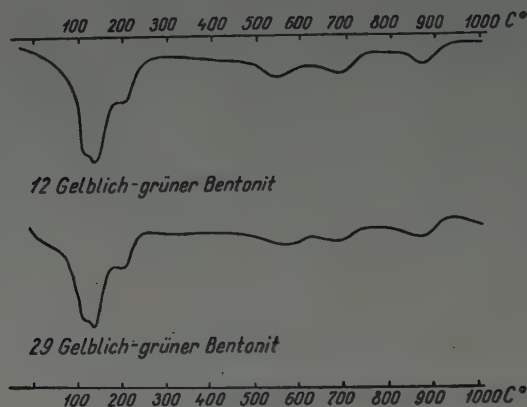


Abb. 9. Differentialthermogramme des gelblichgrünen knetbaren, aus Andesit entstandenen Bentonits von Komlóská. (Aufgenommen von B. KLIBURSZKY.) Durchschnittlicher Montmorillonitgehalt über 60%. Auch die Illitmenge ist bedeutend

eine bedeutende Menge von kolloidalem $\text{Al}(\text{OH})_3$. Er besitzt vortreffliche kolloidchemische Eigenschaften.

Zusammenfassende Folgerungen

1. Der Bentonit von Komlóská ist hydrothermalen Ursprungs. Grössere oder kleinere halmyrolytische Umwandlungen (z. B. die Bentonitisierung der Bimssteine) sind in dem sarmatischen Rhyolithtuff des Eperjes—Tokajer Gebirges an mehreren Stellen zu beobachten. Zur Ausbildung einer so grossen Bentonitlagerstätte waren neben den geologischen Gegebenheiten des Eperjes—Tokajer Gebirges auch unbedingt hydrothermale Wirkungen notwendig.

Der hydrothermale Ursprung wird durch den im Schlämmungsrückstand — wenngleich nur in mikroskopischen Dimensionen — nachgewiesenen Galenit, Sphalerit, durch das reiche Kalzitadernnetz und die geringe Zahl der Pyritschnüre bestätigt.

2. Ein grosser Teil des Bentonits stammt von der Umwandlung des längs der Verwerfungsebene in den Pyroxenandesit abgesunkenen (s. Abb. 1 und 2) und eingekeilten Rhyolithtuffs. Ausser dem Rhyolithtuff bentonitisierte sich aber auch der Pyroxenandesit, wobei daraus, wenn auch in kleinerer Menge, ein Bentonit von vorzüglicher Qualität entstand. Diese Erkenntnis ist auch bei der allgemeinen Deutung der Bentonitbildung von grosser Wichtigkeit. Gegenüber der in der amerikanischen Literatur allgemein verbreiteten und beinahe klassisch

gewordenen Auffassung, wonach der Bentonit bloss ein vulkanischer Tuff ist oder nur durch die Devitrifikation der glasigen Grundmasse aus Asche entstehen kann, beweist diese Erkenntnis, dass sich ein Bentonit von guter Qualität auch aus Lavagesteinen zu bilden vermag. Die französische Literatur weist bei der Behandlung der nordafrikanischen Bentonite auf den Ursprung einiger Bentonitlagerstätten aus glasiger Rhyolithgrundmasse hin. In Komlóska hat sich nun erwiesen, dass das Ausgangsgestein Andesit oder auch jedes beliebige andere Lavagestein sein kann. Zu dieser Auffassung bekennt sich auch SCHÜLLER.

Es ist ferner nicht unbedingt notwendig, dass die Grundmasse glasig sei: so hat der Komlóskaer Andesit eine charakteristisch pilotaxitische Struktur. Wesentlich ist bloss, dass die Grundmasse, wenn auch nur in minimaler Menge, glasige Teile enthalte, von denen der Vorgang der Montmorillonitbildung ausgehen kann.

Das bei der speziellen Montmorillonitisierung der Andesitgrundmasse nach dem Ausfall der montmorillonitisierten Teile zurückgebliebene Gerüst erinnert an Tuff. Dies ist die Erklärung dafür, dass die Entstehung des Bentonits bisher ausschliesslich vom Tuff abgeleitet wurde.

3. Der günstige pH-Wert der hydrothermalen Lösungen gewährleistete die Entstehung des Bentonits. Hierbei herrschten die alkalischen Lösungen vor, während die sauren Lösungen eine untergeordnete Rolle spielten. Dies wird einesteils dadurch bewiesen, dass der Kaolinit in keiner einzigen Probe nachweisbar war, und andernteils dadurch, dass Pyritschnüre bloss in geringfügiger Menge im Grundstollen vorkommen.

4. Die in der Literatur beschriebene und für die hydrothermalen Lagerstätten charakteristische vertikale Lagerung

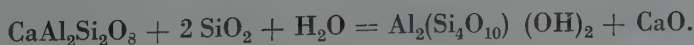
Kaolinit

Montmorillonit

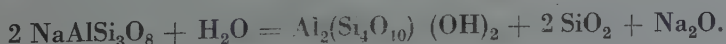
Illit

ist ohne Kaolinit und höchstens horizontal nachweisbar. Neben Montmorillonit und Illit ist lediglich Nontronit anwesend, und zwar hauptsächlich im bentonitisierten Andesit, wo seine Bildung durch die grosse Konzentration der Mg^{2-} und Fe^{2-} -Ionen gefördert wurde. Der Illit stellt die erste stabile Phase der Plagioklasumwandlung dar. Ein Vorkommen des aus Montmorillonit gebildeten Illits ist nur in einigen wenigen Fällen anzunehmen (Probe Nr. 12).

5. Die kieselsauren Lösungen dürften hauptsächlich bei der Umwandlung der Pyroxene und des Anorthits eine wichtige Rolle gehabt haben, u. zw. folgenderweise:



Bei der Zersetzung des Albits wird hingegen SiO_2 wie folgt frei:



6. Auf eine starke Oxydation weist der Umstand hin, dass sich das Fe^2 in Fe^3 umgewandelt hat. Die strukturelle Umordnung des Al mit der Koordinationszahl 4 zu Al mit der Koordinationszahl 6 wird durch die Oxydation günstig beeinflusst.

7. Der Bentonit von Komlóska ist ein typischer Ca-Bentonit, der bloss in Gegenwart von Soda peptisierbar ist. Seine kolloidchemischen Eigenschaften werden ausser durch die Tonminerale in erster Linie durch Quarz und verschiedene Quarzvarietäten beeinflusst. Beim Feinmahlen kommt die wichtigste Rolle dem kristallinen Quarz, bei der Trocknung, Lagerung und Peptisierbarkeit den Hydratationsverhältnissen der amorphen und kryptokristallinen Quarzvarietäten zu.

Auf Grund der kolloidchemischen Eigenschaften lassen sich zwei Haupttypen des Komlóskaer Bentonits unterscheiden, nämlich der weisse, gelblich-grüne, grüne, plastische, leicht peptisierbare Bentonit und der weisse, harte, quarzartige, schwer peptisierbare Bentonit.

Tabelle V
Spurenelemente des Bentonits von Komlóska

	Cr	Ca	Ti	Ni	Co	Cu	Zn	Ag	V	Mo	Sn	Pb	Mn	Sb
1. Pyroxenandesit ..	Sp.	Sp.	Sp.	(Sp.)	(Sp.)	(+)	0	0	Sp.	0	0	(Sp.)	(+)	0
9. Bentonitisierter Pyroxenandesit ...	Sp.	Sp.	+	(Sp.)	0	(+)	(Sp.)	0	Sp.	0	0	0	(+)	0
10. Bentonitisierter Pyroxenandesit ...	Sp.	+	+	(Sp.)	(Sp.)	Sp.	(Sp.)	0	Sp.	0	0	0	(+)	0
12. Gelblich-grüner Bentonit	Sp.	(Sp.)	+	?	0	Sp.	(Sp.)	0	Sp.	0	0	?	Sp.	0
16. Weisser knetbarer Bentonit	?	(Sp.)	Sp.	0	0	(Sp.)*	0	0	(Sp.)	0	?	0	Sp.	0
19. Grüner Bentonit .	Sp.	(Sp.)	(+)	?	0	Sp.	0	0	(Sp.)	0	0	0	Sp.	0
24. Rosafleckiger weisser Bentonit	0	+	Sp.	0	?	(Sp.)*	0	0	?	0	?	(Sp.)	(+)	0
26. Blassgrüner Bentonit	(Sp.)	Sp.	+	0	0	(Sp.)	?	0	(Sp.)	0	?	0	Sp.	0
33. Weisser, harter Bentonit	0	(Sp.)	Sp.	0	0	(Sp.)*	0	0	?	0	?	0	Sp.	0
29. Gelblich-grüner Bentonit	Sp.	Sp.	Sp.	?	0	Sp.	(Sp.)	0	Sp.	0	0	0	Sp.	0

* = Elektrodenkohle. — Aufgenommen von I. KUBOVICS

Der Bentonit der Proben Nr. 16, 19, 24, 26, 33 stammt aus Rhyolithtuff, die anderen sind von Andesit entstanden.

8. Die vier Arten des Bentonits von Komlóska können auch genetisch in zwei Hauptgruppen geteilt werden: a) der knetbare weisse, der harte weisse und der grüne Bentonit haben sich aus Rhyolithuff gebildet. b) Der plastische gelblich-grüne Bentonit ist hingegen aus Andesit entstanden.

Die Trennung dieser beiden Bentonite und ihr hydrothermaler Ursprung ist auch auf Grund der von KUBOVICS nachgewiesenen Spurenelemente möglich (s. Tabelle V).

ZUSAMMENFASSUNG

Nach ihrer Entstehung können die ungarischen Bentonite in solche hydrothermalen und in solche halmyrolytischer Herkunft eingeteilt werden. Die wichtigen Bentonitlagerstätten im Tokajer Gebirge (Nordungarn) sind in die erste Gruppe einzureihen. Der Bentonit der Umgebung der in der Mitte des Gebirges gelegenen Ortschaft Komlóska hat sich infolge der Wirkung der nach dem tertiären Vulkanismus folgenden hydrothermalen Lösungen, zum grössten Teil aus Rhyolithuff gebildet, der längs der Verwerfungsebene in den Pyroxenandesit abgesunken war. In einem kleineren Ausmass hat sich auch der Pyroxenandesit bentonitisiert, wobei sich ein Bentonit von hervorragender Qualität bildete.

Die Untersuchung dieses Bentonits bestätigte — im Gegensatz zu der insbesondere in der amerikanischen Literatur verbreiteten und gleichsam klassisch gewordenen Auffassung, wonach Bentonit lediglich aus vulkanischem Tuff oder aus der glasigen Grundmasse einer Asche entstehen kann —, dass sich Bentonit von guter Qualität auch aus Andesit und sogar auch aus jedem anderen Lavagestein zu bilden vermag. Wichtig ist einzig und allein, dass die Grundmasse des Gesteins glasige Teile — wenn auch nur in minimaler Menge — enthalte, von denen der Montmorillonitisierungsprozess ausgehen kann. Der hydrothermale Ursprung wird ausser durch die geologischen Beobachtungen auch durch die im Schlammrückstand gefundenen, mikroskopisch kleinen Sphalerit-, Galenit- und Pyritteilchen bestätigt.

Der basische pH-Wert der hydrothermalen Lösungen (Kaolinit fehlt vollständig), die aus dem Andesit stammende grosse Konzentration der Mg^{2-} und Fe^{2-} -Ionen, die kieselensäurehaltigen Lösungen, die starken Oxydationsverhältnisse (im Schlammrückstand dominieren Limonit und Hämatit) übten einen günstigen Einfluss auf die Bildung der Tonminerale, in erster Linie von Montmorillonit aus.

Der Bentonit von Komlóska ist ein typischer Ca-Bentonit, der sich nur in Gegenwart von Soda peptisieren lässt. Von grosser Bedeutung ist die Erkenntnis, dass seine kolloidchemischen Eigenschaften ausser durch die Veränderungen des Montmorillonitgehaltes beim Vermahlen auch durch die Menge des kristallinen Quarzes und anderer Quarzvarietäten und bei der Lagerung auch durch die Hydratationsverhältnisse der amorphen und kryptokristallinen Quarzvarietäten beeinflusst werden.

SCHRIFTTUM

1. BARNA, J.: Hazai bentonitok tulajdonságai a felhasználás és előkészítés szempontjából. (Die Eigenschaften ungarischer Bentonite vom Gesichtspunkt ihrer Verwendung und Aufbereitung. Nur ungar.) Bányászati Lapok, 1956 Nr. 3.
2. BUZÁGH, A.: A bentonit-gélek tixotropiájáról, különös tekintettel a hazai bentonitfélésekre. (Über die Thixotropie der Bentonitgele, mit besonderer Rücksicht auf die ungarischen Bentonitarten. Nur ungar.) M. Tud. Akadémia Kémiai Tudományok Osztályának Közleményei, 2, 1—2, 1952.
3. BUZÁGH, A.—SZEPESI, K.: Über eine kolloidchemische Methode zur Bestimmung des Montmorillonits in Bentoniten, Acta Chimica Hung. 5, 3—4, S. 287—298.
4. CSAJÁGHY, G.—ERNSZT, M.—SZEPESI, K.: Az istenmezeji bentonit. (La bentonite de Istenmezeje, Ungar. m. franz. u. russ. Zfg.) Földtani Intézet Évi jelentése az 1954. évről. 35—43. Bp. 1956.
5. DÉRIBERE, M.—ESME, A.: La bentonite, Paris, 1951.
6. GRIM RALPH, E.: Clay Mineralogy. New York, London—Toronto 1953.
7. GRUSCHKIN, G. G.—HELVAS, I. G.: Hidrotermális kvarc kristályosodása kolloid oldatokból. (Kristallisierung des hydrothermalen Quarzes aus Kolloidlösungen. Übers. aus dem Russ. ins Ungar.) A lemergi Földtani Társaság Ásványtani Gyűjteményes Kiadványa. 5. 1951.
8. JASMUND, K.: Die silicatischen Tonminerale. Weinheim, 1955. 2. Auflage.

9. LENGYEL, E.: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse der Umgebung von Komlóská. Acta Chemica, Mineralogica et Physica. III. S. 126—148. 1934.
10. LENGYEL, E.: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Tokajhegyaljaer Gebietes zwischen Tolcsva und Komlóská. Acta Chemica, Mineralogica et Physica, IV. S. 195—213. 1935.
11. LENGYEL, E.: Die geologischen und petrographischen Verhältnisse des Gebietes zwischen Komlóská—Újhuta—Makkoshotyka. Acta Chemica, Mineralogica et Physica. V. S. 161—178. 1937.
12. NAGY, K.: A montmorillonit mennyiségének és kristálykémiai formulájának meghatározása néhány magyarországi bentonitban. (Content and Chrystallochemical Formula of Montmorillonite in some Hungarian Bentonites. Ungar. m. engl. Zfg.) Földtani Köz-löny. 84, 1—2. S. 2—15. 1954.
13. NEUWIRTH, E.: Zur Petrographie einiger Bentonitvorkommen aus Steiermark, Kärnten und Italien (Ponza). Tschermarks Mineralog. u. Petrograph. Mitteilungen. III. 2., 167. 1953.
14. SCHÜLLER, A.: Eine natürliche Mineralsynthese von Montmorillonit im Nephelinbasalt des Grossen Dolmar bei Meiningen (Rhön). Heidelberg. Beiträge zur Min. u. Petr. 3. 6. S. 472—494. 1953.
15. SCHÜLLER, A.—KÖHLER, R.: Petrographische und bodenphysikalische Untersuchungen des Basalt-Bentonit vom Steinberg bei Ostritz (Lausitz). Geologie 2. Nr. 3. S. 167—184.
16. SZÉKY-FUX, V.: Bentonitosodott riolittufa Budapest-Kőbányáról. (Bentonitisierte Rhyolithtuff von Kőbánya. Ungar. m. deutsch. Zfg.) Földtani Köz-löny, 78. S. 185—196. 1948.
18. TOKODY, L.: Der Bentonit von Komló. Acta Geologica Hung. III. 1—3, S. 185—208.
19. URBAN, A.: Genetische Deutung der Kaolin- und Tonlagerstätte bei Komenz in Sachsen auf Grund geologischer und sedimentpetrographischer Untersuchungen. Beiheft zur Zeitschrift Geologie, Nr. 3.
20. VENDEL, M.: Biotitdazituff von Kistétény. Földt. Köz-löny, 50. S. 119. 1920.
21. WIEDEN, P.—SCHMIDT, W. J.: Der Illit von Fehring. Tschermarks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen V., 4. S. 284—302. 1956.

ДАННЫЕ О ПРОИСХОЖДЕНИИ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО БЕНТОНИТА НА ОСНОВАНИИ ИССЛЕДОВАНИЙ, ПРОВЕДЕННЫХ В С. КОМЛОШКА (ВЕНГРИЯ)

В. СЕКИ-ФУКС

Резюме

Венгерские бентониты — гидротермального или гальмиролитического происхождения. Значительные бентонитовые месторождения Токайских гор могут быть причислены к первой группе. Бентонит с. Комлошка, располагающегося в средней части гор, под воздействием гидротермальных растворов, появляющихся вслед за третичным вулканизмом, большей частью образовался из риолитового туфа, сброшенного вдоль сбросовой плоскости среди пироксенандезиты. Пироксенандезиты в небольшой мере также бентонитизировались, и из них даже образовался бентонит высокого качества.

В противоположность распространенным особенно в американской литературе соображениям, по которым бентонит может образоваться только из стекловатого основного вещества вулканического туфа или пепла, проведенные исследования свидетельствуют о том, что доброкачественный бентонит может образоваться также из андезита и даже из любой магматической породы. Важным является только то, чтобы исходное вещество горной породы, хотя бы в минимальном количестве, содержало стекловатые участки, из которых процесс монтмориллонитизации может начинаться. Гидротермальное происхождение кроме геологических наблюдений подтверждается также сфалеритами, галенитами и пиритами микроскопических размеров, найденными в остатке отмучивания.

Щелочной pH гидротермальных растворов (каолинит полностью отсутствует), происходящая из андезита значительная концентрация ионов Mg^{2+} и Fe^{2+} , кремнекислые растворы, сильно окислительные условия (в остатке отмучивания преобладают лимонит и гематит) оказали благоприятное влияние на образование глинистых минералов, а в первую очередь — монтмориллонита.

Бентонит с. Комлошка является типичным Са-бентонитом, пептизатъ который можно только в присутствии соды. Очень важным является познание того, что на коллоидно-химические особенности бентонита кроме изменения содержания монтмориллонита при дроблении оказывает влияние количество кристаллической и других разновидностей кварца, а при складывании — гидратацнные условия аморфной и криптокристаллической разновидностей кварца.

HYDROGEOCHEMISCHE ZONEN IN MITTELEUROPA

Von

V. ZÝKA*

GEOLOGISCHES INSTITUT, UNIVERSITÄT, BRNO, TSCHECHOSLOWAKEI

I

Einführung

Die hydrogeochemische Schürfung hat sich in den letzten Jahren zu einem allgemein anerkannten Bestandteil der geologischen Erkundung von mineralischen Rohstoffen entwickelt und gewinnt mit der Erweiterung unserer Kenntnisse immer grössere Bedeutung.

Die ersten hydrogeochemischen Arbeiten in der Tschechoslowakei wurden in den Jahren 1946—1950 vorgenommen; nach Abschluss der Erforschung eines örtlich begrenzten Gebietes wurden ähnliche Arbeiten auf die ganze Tschechoslowakei ausgedehnt.

Dank der Zusammenarbeit mit den Forschern der übrigen Volksdemokratien war es nun möglich, eine Karte der hydrogeochemischen Zonen von Mitteleuropa zusammenzustellen, die ein interessantes Bild der geographischen Verbreitung der einzelnen Typen von Mineralquellen bietet. Die in Mitteleuropa herrschenden schwierigen geologischen Verhältnisse finden auch in der Hydrogeochemie ihren Ausdruck. Obwohl für die vorliegende Studie reiches analytisches Material verwendet wurde, ist diese natürlich nicht als endgültig zu betrachten — sie bildet nur einen kleinen Beitrag zur umfassenden Problematik der Hydrogeochemie.

Die wichtigsten Typen der Mineralwässer in Mitteleuropa

In Mitteleuropa können die folgenden 9 Typen von Mineralwässern unterschieden werden:

- a) kalziumbikarbonatische,
- b) kalziumsulfatische,

*An dieser Stelle spricht der Verfasser seinen Freunden — Frau D. VASILIU und Herrn Prof. GRIGORASCU (Universitatea C. I. Parhona in Bukarest), Herrn M. SILVIU (Comitetul Central Geologic in Bukarest), Frl. B. KRAUS-HOLZHEY, Herrn H. ULBRICH (Bergakademie in Freiberg, DDR), sowie Frl. W. CZERKAWSKA (Warschau) — für ihre freundliche und opferungsvolle Hilfe seinen besten Dank aus. Herrn Prof. K. ZAPLETAL (Universität in Brünn), Herrn Prof. J. KOKTA (Montanistische Hochschule in Ostrau), Herrn Prof. A. M. OVČINNIKOV (Geol. Razv. Institut, Moskau) und Herrn Prof. E. SZÁDECZKY-KARDOSS (Eötvös Universität, Budapest) schuldet er gleichfalls besonderen Dank.



Hydrogeochemische Karte Mitteleuropas

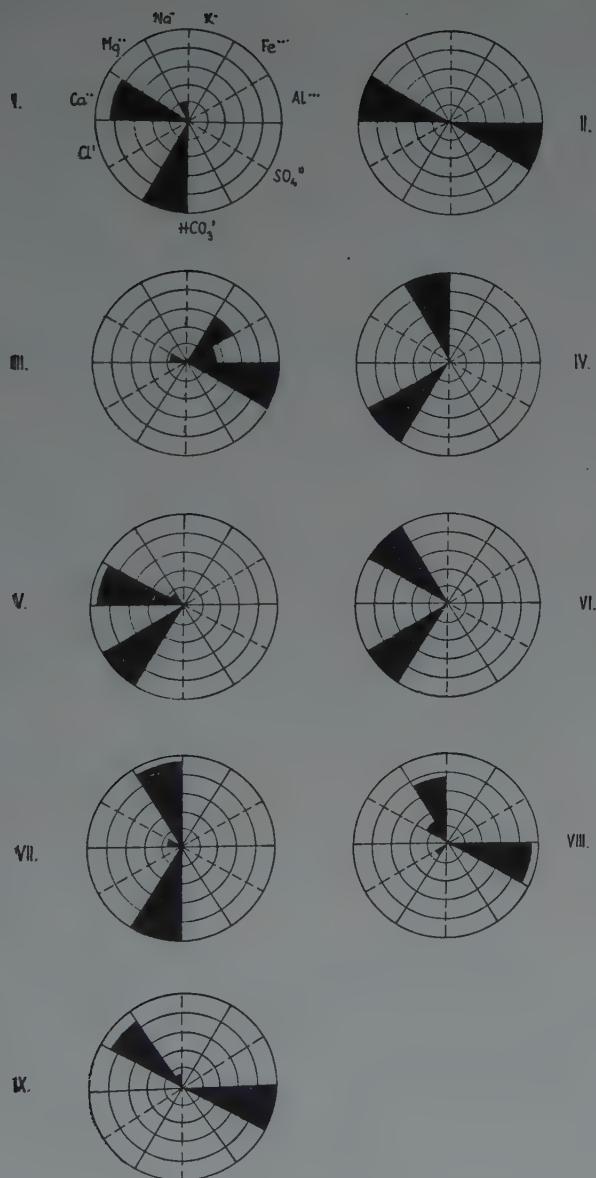


Abb. 1. Graphische Darstellung der Haupttypen von Mineralwässern in Mitteleuropa

- c) ferrosulfatische,
- d) natriumchloridische,
- e) kalziumchloridische,
- f) magnesiumchloridische,
- g) natriumbikarbonatische,
- h) natriumsulfatische und
- i) magnesiumsulfatische Wässer.

Diese Bezeichnungen erteilt man den Wässern gewöhnlich auf Grund der vorherrschenden Anionen und Kationen, doch kann der Wassertyp natürlich auch nach mehreren vorherrschenden Bestandteilen benannt werden (welche Art der Bezeichnung im zweiten Teil der vorliegenden Arbeit gewählt wurde), denn z. B. die Wässer der natriumchloridischen Zone enthalten gleichfalls Wässer des Natrium-Kalzium-Typs und des Natrium-Magnesium-Chlorid-Typs, was auch bei den Wässern der natriumbikarbonatischen Zone beobachtet werden konnte. Zur Unterscheidung des Ursprungs dieser Wassertypen diente der Cl/Br-Koeffizient (s. im 2. Teil der Arbeit). Die einzelnen Wasserzonen enthalten ferner auch zahlreiche Übergangstypen; eine detaillierte Gliederung dieser Zonen in Subzonen war mit Rücksicht auf den Umfang der vorliegenden Arbeit allerdings nicht möglich.

In Abbildung 1 und 2 wird die chemische Zusammensetzung der wichtigsten in Mitteleuropa festgestellten Wässer in Palmer-Diagrammen und eigenen Kreisdiagrammen dargestellt.

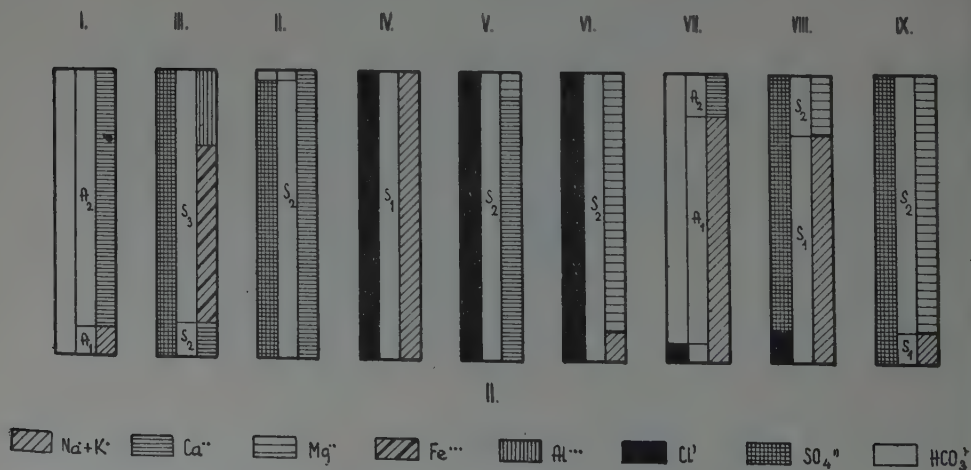


Abb 2. Graphische Darstellung der Haupttypen von Mineralwässern in Mitteleuropa.

Erläuterungen zu Abbildung 1 und 2

Nr.	Lokalität	Wassertyp
I	Domášov, Tschechoslowakei	kalziumbikarbonatisch
II	Sklené Teplice, Tschechoslowakei	kalziumsulfatisch
III	Saalfeld, Deutschland	ferrosulfatisch
IV	Sovata, Rumänien	natriumchloridisch
V	Nauheim, Deutschland	kalziumchloridisch
VI	Salzungen, Deutschland	magnesiumchloridisch
VII	Preblau, Österreich	natriumbikarbonatisch
VIII	Budapest, Ungarn	natriumsulfatisch
IX	Zaječice, Tschechoslowakei	magnesiumsulfatisch

Neben aus der Literatur bekannten Analysen von Wässern wurden in der vorliegenden Arbeit auch bisher unveröffentlichte Analysen verwendet. In Betracht genommen wurden nur solche Wässer, die sich von den gewöhnlichen kalziumbikarbonatischen Oberflächenwässern entweder in der Mineralisation, Temperatur, im Gasgehalt oder durch die chemische Zusammensetzung unterscheiden. In manchen Lokalitäten kommen 2 oder mehrere Wassertypen vor, was durch die vertikale Zoneneinteilung der Wässer hervorgerufen wird. Als massgebend betrachtet man in solchen Fällen den im gegebenen Gebiet vorherrschenden Typ.

Der Ursprung der einzelnen Mineralwässer Mitteleuropas

Das Wasser, vor allem das Mineralwasser, ist während seines Kreislaufes in den Gesteinen der Erdkruste sehr schwierigen Mineralisationsprozessen ausgesetzt, denn es wird durch Stoffe angereichert, die es aus den Gesteinen löst, wodurch seine chemische Zusammensetzung umgewandelt wird. Alle diese Umwandlungen im chemischen Verhalten des Wassers, die den Chemismus und die physikalischen Eigenschaften der Gesteine ausdrücken, kann man an den bezüglichen Austrittstellen beobachten und in den meisten Fällen sogar die annähernde Reihenfolge dieser Umwandlungen bestimmen. Es ist daher begreiflich, dass das Wasser auf diese Art verborgene Erzlagerstätten oder Lagerstätten nutzbarer Minerale und Gesteine verraten kann.

Vom geochemischen Standpunkt aus wird die Hydrosphäre insbesondere durch 2 Wassertypen, d. h. durch die Wässer des Weltozeans und Süßwässer des Binnenlandes gebildet. Die wichtigsten Komponenten beider Typen bilden aus der Reihe der Anionen HCO_3' , SO_4'' , Cl' ; von den Kationen sind es Na^+ , Mg^{++} ,

Ca⁺⁺. Die Beziehungen zwischen den einzelnen Komponenten der ozeanischen Wässer gestalten sich wie folgt :



Bei den Süsswässern des Kontinents wurden umgekehrte Beziehungen beobachtet.

Die Mineralwässer sind eine zwar abnorme, aber vollkommen gesetzmässige Erscheinung der Erdkruste und unterscheiden sich daher von den beiden oben angeführten Typen. Die Ursache des anormalen Charakters dieser Wässer ist in der Tatsache zu suchen, dass auch diejenigen Teile der Erdkruste, in denen der Kreislauf des Wassers vor sich geht, anormale Erscheinungen aufweisen (was die Anreicherung durch gewisse Elemente oder Salze betrifft). Zwischen dem gewöhnlichen Wasser der Erdoberfläche und dem Mineralwasser kann keine feste Grenze gezogen werden. In Gebieten junger vulkanischer Tätigkeit erhält das Wasser mit Oberflächencharakter die Bezeichnung Mineralwasser nur auf Grund seines Gehaltes an freiem Kohlendioxyd. Die kalziumkarbonatischen Mineralwässer entnehmen ihren Gehalt an mineralischen Stoffen den Gesteinen, manchmal enthalten sie auch balneologisch wichtige Spurenelemente (schwere und seltene Metalle). Das ihnen den Charakter von Mineralwässern verleihende Kohlendioxyd ist postvulkanischen Ursprungs. Nur selten überschreitet der Gehalt an mineralischen Stoffen 1000 mg/l.

Die kalziumsulfatischen Wässer mineralisieren in Ablagerungen, die durch Gips oder Anhydrit angereichert sind. Seltener vorkommende Elemente sind hier gewöhnlich nicht vorhanden. Manchmal enthalten sie in bedeutendem Ausmass CO₂ von gleicher Herkunft wie bei den kalziumbikarbonatischen Wässern. Der Gehalt an mineralischen Stoffen erreicht nur selten einen Wert von 2000 mg/l. Wie die vorgenannten, so gehört auch der ferrosulfatische Typ zu den vadosen Wässern, seine Mineralisation erfolgt in den durch Pyrite und andere Sulfide angereicherten Gesteinen. Von den gasförmigen Komponenten sind gewöhnlich nur Gase atmosphärischen Ursprungs vertreten. Die vorherrschenden Bestandteile sind hier Eisen- und Aluminiumsulfate. Oft treten auch Spuren von selteneren Elementen auf. Die Mineralisation der Wässer steigt manchmal bis zu einer bedeutenden Höhe an (bis 6000 mg/l in Mitteleuropa).

Die natriumchloridischen Wässer sind ebenfalls vadosa Wässer, sie mineralisieren in Steinsalzlagerstätten oder in salzhaltigen Tonen. Ihre Zusammensetzung weist je nach dem Charakter der abgelagerten Salze bedeutende Schwankungen auf. Den Gasgehalt bilden ausschliesslich Gase atmosphärischen Ursprungs; in den Gebieten rezenter vulkanischer Tätigkeit sind manchmal CO₂ und in Erdölgebieten Kohlenwasserstoffgase vorherrschend.

Die magnesium- und kalziumchloridischen Wässer finden sich in Lagerstätten von Kalisalzen, und können zweierlei Ursprung haben: entweder entstehen sie durch Auflösen der in den Lagerstätten auftretenden Salze, oder handelt es sich um residuale Mutterlaugen. An der Zusammensetzung dieser Wässer sind in hervorragendem Mass Kalium, Brom u. a. beteiligt, von den Gasen ausschliesslich Gase atmosphärischen Ursprungs.

Die natrium-, kalzium- und magnesiumchloridischen Wässer weisen manchmal bedeutende Mineralisation auf und erreichen Werte bis zu einigen hundert g Salzen in einem Liter Wasser. Über die Anwesenheit von Spurenelementen in diesen Wässern sind nur wenige Angaben bekannt.

Die natriumbikarbonatischen Wässer und ihre Derivate betrachtet man heute als fossile Wässer, die in den Sedimentgesteinen während deren Ablagerung eingeschlossen und später bei der Bildung von Erdöl und Erdgas sich umgewandelt haben. Chlorid und Natriumbikarbonat sind hier die wichtigsten Bestandteile. Der erhöhte Gehalt an Jod und Brom ist gleichfalls von Bedeutung. Von den gasförmigen Bestandteilen sind hauptsächlich Gase biogenen Ursprungs vertreten, d. h. Kohlenwasserstoffe, Schwefelwasserstoff u. a. In vulkanischen Gebieten ist gewöhnlich auch Kohlendioxyd anwesend, manchmal in bedeutender Menge. In diesen Fällen finden sich in den Wässern ausnahmsweise auch schwere und seltene Metalle. Diese Wassertypen zeigen verschiedenartige Mineralisation, so z. B. findet man die niedrigste bei den typischen natriumbikarbonatischen Wässern, sehr hohe dagegen bei den natrium-kalzium-chloridischen (50 g fester Stoffe in 1 Liter Wasser und darüber).

Die natriumsulfatischen Wässer entstehen durch Mischung der folgenden zwei Typen:

- a) der fossilen natriumbikarbonatischen Wässer und
- b) der vadosen kalziumsulfatischen Wässer.

Manchmal entstehen diese Wässer auch durch blossen Kontakt mit sulfathaltigen Gesteinen. Die Bildung dieser Wässer ist in Tabelle III dargestellt, die auf Grund von Analysen der ungarischen natriumsulfatischen Mineralquellen zusammengestellt wurde. Die ersten vier Diagramme sind die graphischen Deutungen der Analysen der Budapester Quellen, das fünfte Diagramm stellt die Zusammensetzung der Wässer aus der Lokalität Kocs dar, das letzte endlich veranschaulicht die Mineralquellen von Alap.

Das im Diagramm I wiedergegebene Wasser gehört zum natriumbikarbonatischen Typ; sein ursprünglicher Charakter wurde jedoch durch kalziumbikarbonatisches Sickerwasser unterdrückt. Bei dem Wasser im Diagramm II, dessen Entstehungsgeschichte einen verwickelten Verlauf hatte, handelt es sich um natriumbikarbonatisches Wasser, dessen Charakter gleichfalls unterdrückt erscheint, das aber bereits mit kalziumsulfatischem Wasser vermischt ist. Dieser

Umstand widerspiegelt sich in dem erhöhten SO_4'' -Gehalt, doch bleibt in diesem Wasser die natriumbikarbonatische Komponente trotzdem erhalten (Palmer-Index A_1). Das Wasser, dessen Zusammensetzung im Diagramm III angeführt ist, gehört bereits ausgesprochen zur natriumsulfatischen Gruppe, da die natriumbikarbonatische Komponente nicht mehr nachweisbar ist. Im Diagramm IV wird die chemische Zusammensetzung der Budapester Bitterquellen gezeigt; wie man sieht, bildet hier das Natriumsulfat den Hauptbestandteil, doch wird der natriumsulfatische Charakter allmählich durch Magnesiumsulfat verdrängt, so dass das Wasser in der Lokalität Kocs bereits magnesiumsulfatischen Charakters ist. Im Diagramm VI ist die chemische Zusammensetzung der Mineralwässer von

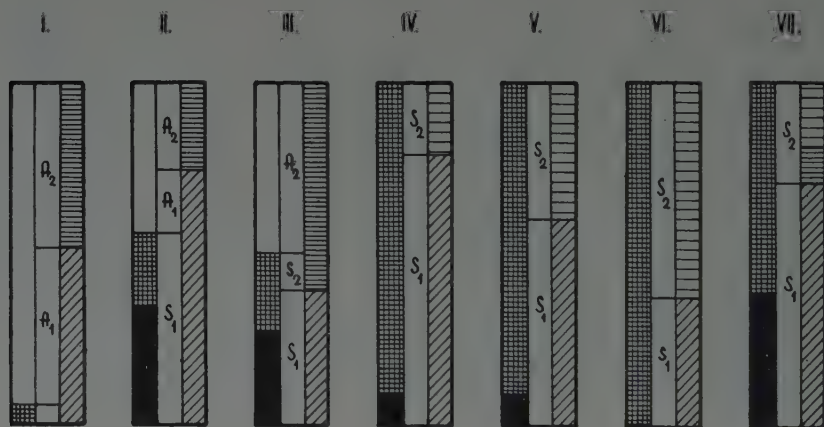


Abb. 3. Graphische Darstellung der chemischen Zusammensetzung der Mineralwässer in Ungarn

Alap dargestellt, die, was ihre Entstehung betrifft, mit den Wässern von Kocs analog sind, jedoch durch Ansteigen des Chloridgehaltes, der für die südungarischen Bitterquellen typisch ist, gekennzeichnet werden.

Einen analogen Ursprung haben die Wässer dieser Gruppe auch in den übrigen Staaten Mitteleuropas. Ihre Mineralisation erreicht eine bedeutende Höhe — bis 50 g Salz in 1 Liter Wasser.

Ausser diesen grundlegenden Typen treten in Mitteleuropa auch noch einige andere Typen auf, die zwar für die Umgrenzung der hydrogeochemischen Zonen keine Bedeutung haben, aber bei der hydrogeochemischen Detailkartierung zu berücksichtigen sind. Hier sei z. B. der Cupro-Sulfat-Typ erwähnt, dessen Vorkommen allerdings sehr sporadisch ist.

Die juvenilen Wässer wurden in der vorliegenden Arbeit nicht in Erwägung gezogen, da einerseits ihr Charakter in Mitteleuropa unbekannt ist, andererseits

haben sie auch quantitativ keine Bedeutung. Ihre Existenz in den mitteleuropäischen Staaten ist ausserdem mehr als problematisch.

Verbreitung der einzelnen Wassertypen in den mitteleuropäischen Staaten

Rumänien. Auf rumänischem Gebiet sind Mineralwässer folgender Typen bekannt :

- a) kalziumbikarbonatische,
- b) kalziumsulfatische,
- c) natriumbikarbonatische,
- d) natriumchloridische,
- e) natriumsulfatische und
- f) ferrosulfatische Wässer.

Ausserdem ist in Rumänien auch der marin-relikte Typ in einer Reihe von Seen stark vertreten. Die magnesiumsulfatischen Wässer dürften örtlich zutage treten ; der unter f) genannte Typ kommt für die Abgrenzung der einzelnen hydrogeochemischen Zonen kaum in Frage.

a) *Die kalziumbikarbonatischen Wässer.* Sie treten in Rumänien vorwiegend im Apuseni-Gebirge und in den Ostkarpaten auf. Mangels analytischen Materials ist es nicht möglich genau zu bestimmen, wie weit sich diese hydrogeochemische Zone erstreckt.

b) *Die kalziumsulfatischen Wässer.* Die Zone dieser Wässer liegt westlich des Apuseni-Gebirges, in der pannonischen Tiefebene. Die Wässer gehören vorwiegend zu den warmen Quellen (Akratothermen), was darauf schliessen lässt, dass sie aus grösseren Tiefen aufgestiegen sind. Ihre Mineralisation ist niedrig, örtliches Auftreten dieses Wassertyps ist auch im Bereich der Natrium-Sulfat-Zone anzunehmen, ferner in der Getica-Senke und in den Ostkarpaten.

c) *Die natriumbikarbonatischen Wässer.* Die Ölfeldwässer sind in Rumänien weit verbreitet. Ausser dem natriumbikarbonatischen Typ sind in den Erdöllagerstätten auch der kalziumchloridische und natriumchloridische Typ vertreten. Die Wässer all dieser Typen gehören zum älteren und jüngeren Tertiär und bilden in der Subkarpatenregion eine sich weit erstreckende geochemische Zone, die stellenweise durch Zonen von natriumchloridischen Wässern der Salzlagerstätten unterbrochen wird. In einigen Teilen dieses Gebietes fallen die beiden Zonen zusammen, da auch diese beiden Arten von Lagerstätten häufig gemeinsam auftreten. In der subkarpatischen Region finden sich die erwähnten Wässer hauptsächlich in neogenen Ablagerungen, in den Karpaten dagegen vorwiegend in den Sedimenten des Oligozäns.

Die nächste Zone wird durch eine Reihe von Austrittsstellen in der Getica-Senke und im Transsylvanischen Becken vertreten. Die Verhältnisse sind hier ungefähr die gleichen wie in den Subkarpaten. Im Norden befinden sich zwei

kleinere Zonen mit natriumbikarbonatischen Wässern ; die nördliche Zone liegt im Paläogen der Karpaten und reicht bis zur Karpaten-Ukraine, die südlicher gelegene Zone gehört offensichtlich zu den neogenen Sedimenten und hat ihre Fortsetzung gleichfalls in der Karpaten-Ukraine und in Ungarn.

d) *Die natriumchloridischen Wässer.* Dieser Typ ist in Rumänien sehr verbreitet. Die Wässer stammen aus den in Rumänien häufig vorkommenden Salzlagerstätten der neogenen salzhaltigen Formation. Die vielfach auftretenden Salzseen, Salzaugen (ochiuri de sara), z. B. bei Telega, Slănicul, Ocnele Mari, Ocna Sibiului, Praid, Turda, Sovata u. a. haben den gleichen Ursprung.

Die Wässer der Salzlagerstätten bilden längs des östlichen Karpatenrandes eine hydrogeochemische Zone. Auch dort, wo keine natürlichen Austrittsstellen von Wässern dieses Typs und Ursprungs aufgezeichnet wurden, befinden sich Salzlagerstätten oder Einschaltungen von Salz und Salz mit Gips. Diese konnte man in den ölführenden Gebieten zwischen den Flüssen Slanic und Dumbovica beobachten, wo die Antiklinalen von Salzstöcken durchbrochen werden. Die Erdölwässer nehmen hier den Salzgehalt der Salzlagerstätten auf oder vermischen sich mit natriumchloridischem Wasser.

Die nächste hydrogeochemische Zone der natriumchloridischen Wässer verläuft in den Randgebieten des Transsylvanischen Beckens, ihre nördliche Fortsetzung bildet ein schmaler Ausläufer in Richtung der Karpaten-Ukraine. Den gleichen Verlauf hat die Zone der natriumchloridischen Wässer am Ostabhang der Karpaten.

Charakteristische Typen von kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern, die ihren Ursprung dem Salz verdanken, fehlen in Rumänien, was mit der Abwesenheit von Kalisalzlagerstätten in direkter Beziehung stehen dürfte.

e) *Die natriumsulfatischen Wässer.* Längs der Schwarzmeerküste tritt eine Reihe von Seen auf, die durch Sandschwellen vom Schwarzen Meer abgetrennt werden (Tekirghiol-See u. a.). Das Wasser dieser Seen ist marin (relikter mariner Typ), doch bestehen zwischen der Zusammensetzung des See- und Meerwassers gewisse Unterschiede, die durch den höheren Salzgehalt des ersteren bedingt sind. Im grossen und ganzen bleibt jedoch der chemische Charakter des Meerwassers erhalten.

Westlich des Schwarzen Meeres, am Ostabhang der subkarpatischen Region liegt eine Zone mit natriumsulfatischen Wässern. Im Gebiet Campia Romana (Baragan) befindet sich eine Anzahl von Seen, deren Wässer diesen Charakter aufweisen (Sarat, Amara, Balta Alba usw.). Diese Wässer haben eine viel höhere Mineralisation als das Schwarze Meer, durch ihren Chemismus unterscheiden sie sich sowohl vom Schwarzen Meer als auch von den relikten Meerwässern. Bei Lacul Sarat erreicht der Gesamtgehalt an organischen Stoffen 58 g in 1 Liter Wasser. Das Wasser des genannten Sees gehört zum Natrium-Sulfat-Typ, hat jedoch einen bedeutenden Gehalt an Chloriden. Seine Zusammensetzung ist der des Mineralwassers von Alap in Ungarn ähnlich. Weiter im Norden hat diese

Wasserzone im Moldauischen Hochland (Podișul Moldav) mit Austrittstellen in Breazu bei Iași u. a. ihre Fortsetzung. Die südliche Fortsetzung dieser Zone ist wahrscheinlich in der Kleinen Walachei (Oltenia) zu suchen. Westlicher treten natriumsulfatische Wässer in der Pannonischen Tiefebene bei Timișoara auf, wo die Quellen von Ivanda und Turda bekannt sind. Diese Wässer haben annähernd den gleichen Charakter, das Wasser von Turda ist jedoch durch Magnesiumsalze angereichert.

Die Sulfat-Komponente kann aus den neogenen Sedimenten stammen, nicht ausgeschlossen ist aber auch der Ursprung aus älteren Gesteinen. Das Vorkommen von Wässern mit erhöhtem Na_2SO_4 -Gehalt ist auch in anderen Gebieten Rumäniens möglich. In dieser Beziehung wurden geeignete Bedingungen im Gebiet von Getica beobachtet, wo im Eozän bei Olănești, Călimănești, Căciulata, Jiblea usw. aus Erdöllagerstätten stammende Schwefelquellen zutage treten; östlich von Câmpulung bei Suslanesti sind Schiefer mit Imprägnationen von Salz, Schwefel und Sulfiden vertreten. Das Aquitan enthält hier Tone mit Gips, im Helvet sind Schiefer mit Gips, im Torton Einschaltungen von Salz mit Gips bekannt. Ölfeldwässer wurden im Burdigal bei Sacel und im Gebiete Gorj, im Helvet bei Govora festgestellt. Auch im Torton sind die Ölfeldwässer zahlreich vertreten.

Im Transsylvanischen Becken herrschen für die Entstehung dieser Wässer ebenfalls günstige Bedingungen. Gips ist im Paläogen enthalten, natriumbikarbonatische Wässer im Sarmat. Ähnliche Verhältnisse wurden auch in den Ostkarpaten beobachtet, doch können die Wässer in diesen Gebieten keine derart hohe Sulfatisierung und Mineralisation erreichen wie östlich der subkarpatischen Region.

f) *Die ferrosulfatischen Wässer.* Die einzige zur Verfügung stehende Analyse stammt aus der Lokalität Nagyág—Sacaremb. Dieser Typ ist in Rumänien häufig vertreten, bildet aber keine flächenmässig grössere hydrogeochemische Provinz.

Polen. In Polen wurde das Vorkommen folgender Typen von Mineralwässern festgestellt:

- a) kalziumbikarbonatische,
- b) kalziumsulfatische,
- c) natriumbikarbonatische und
- d) natriumchloridische Wässer.

Örtlich kann auch das Auftreten des Ferro- und Ferro-Alumo-Sulfat-Typs angenommen werden. Ungeachtet der festgestellten fünf Typen sind die hydrogeochemischen Verhältnisse in Polen verhältnismässig einfach. Für die Umgrenzung der hydrogeochemischen Zonen sind allerdings nur die Wässer der Erdöl- und Salzlagerstätten von Bedeutung.

Bei den in der Karpaten-Ukraine festgestellten Wässern handelt es sich hauptsächlich um Wässer der Erdöl- und Salzlagerstätten. Mit Bestimmtheit kann das Vorkommen des kalziumbikarbonatischen Typs, örtlich der kalzium-

sulfatischen und ferrosulfatischen Typen angenommen werden; auch die Existenz des kalziumchloridischen und magnesiumchloridischen Typs (residuale Mutterlaugen der Kalisalzlagertstätten) ist nicht ausgeschlossen.

1. Die sich östlich der Karpaten erstreckende nördlichere Zone der natriumkalziumchloridischen Wässer dehnt sich von Rumänien aus über die Karpaten-Ukraine nach Polen und wird durch Austrittsstellen der Wässer in Solca (Rumänien), Delatyn, Kalusz, Morszyn und Stry (Karpaten-Ukraine) sowie bei Krosienko (Polen) gekennzeichnet. Sehr verbreitet ist dieser Typ in der Umgebung von Krakau, weiter wird diese hydrogeochemische Zone bei Inowroclaw fortgesetzt, wo ihre geographische Verbreitung an Bedeutung gewinnt. Die weitere Fortsetzung greift dann bis in die Deutsche Demokratische Republik, in das Gebiet von Berlin, über. Die Wässer von Krakau mineralisieren in den neogenen Ablagerungen, die von Inowroclaw in den Sedimenten des Perms.

Die südlichere Zone wird durch Austritte bei Ocna Sugatag, Costiui (Rumänien), Akna Slatina — Chust (Karpaten-Ukraine) gekennzeichnet. Sie reicht dann bis in die Tschechoslowakei, wo kleine Inseln dieser Wässer in den Lokalitäten Sobrance, Sola und Prešov (Solnohrad) auftreten. Ähnlich wie in Rumänien, finden sich all diese Wässer in neogenen Sedimenten. In der Karpaten-Ukraine sowie in der Tschechoslowakei ist die südliche Zone durch hohe Na/K-Werte gekennzeichnet, was für das Fehlen von Kalisalzen in den Salzlagertstätten spricht. Bedeutende Quanten von Kali treten allerdings im Wasser von Morszyn (Karp.-Ukr., nördliche Zone) auf, wo tatsächlich auch Lagerstätten von Kalisalzen bekannt sind.

Weiter gegen Westen, praktisch bis nach Berlin, weisen alle Wässer dieser Zone hohe Na/K-Werte auf, was wiederum die Abwesenheit von Kalisalzen in diesen Gebieten bestätigt. Dieser Umstand ist vor allem im Gebiet von Inowroclaw bemerkenswert, da hier das Vorkommen von Kalisalzen eigentlich voraussetzen wäre.

2. Die Zone mit vorwiegend natriumbikarbonatischen Erdölwässern erstreckt sich von Rumänien aus zwischen den beiden Zonen der natriumchloridischen Wässer über die Karpaten-Ukraine nach Polen, wo sie hauptsächlich längs der polnisch-tschechoslowakischen Grenze verläuft. In der Karpaten-Ukraine ist eine grosse Anzahl dieser Wässer durch CO_2 angereichert, hauptsächlich dort, wo sie mit jungen Eruptivgesteinen in Berührung kommen (Vihorlat). Ähnliche Verhältnisse wurden auch in Rumänien und bei einigen natriumbikarbonatischen Wässern Polens beobachtet.

Es ist anzunehmen, dass sich die natriumbikarbonatischen Wässer in Richtung des Binnenlandes verbreiten, für welche Vermutung Austrittsstellen dieser Wässer in Ladek bei Inowroclaw sprechen. Die Wässer sind hier warm, haben niedrige Mineralisation, ihr natriumbikarbonatischer Charakter bleibt jedoch deutlich erhalten. Auch bei Krakau kommen hoch mineralisierte Wässer vor, die ihren Ursprung in den Erdöllagerstätten haben.

Der kalziumchloridische Typ der Ölfeldwässer ist ebenfalls reichlich vertreten. Diese Wässer sind hauptsächlich bei Ostrava und Stalinogröd verbreitet, dann auch bei Krakau usw. Zum kalziumchloridischen Typ gehören auch die Wässer von Kamien Pomorski, Kolobrzeg u. a. an der Ostseeküste. Im Vergleich mit dem Meerwasser haben sie einen bedeutend höheren Gehalt an mineralischen Stoffen und bei einigen liegt der Cl/Br-Koeffizient unter 300. Im Hinblick auf diese Wässer wäre eine sorgfältigere Prüfung angebracht, da der Ursprung des Wassers unter den gegebenen Verhältnissen nicht mit Bestimmtheit festgestellt werden kann.

Eine weitere kleine Zone von natriumbikarbonatischen Wässern befindet sich an der Nordgrenze Böhmens (Cieplce Slaskie, Szczawno Sl. usw.). Die hier vorkommenden Quellen sind warm oder kalt, mit unterdrücktem oder nicht unterdrücktem Charakter, teilweise auch durch Kohlendioxyd angereichert. Gegen Süden geht diese Zone in einen Gürtel von natriumsulfatischen Wässern über. Die Ölfeldwässer stehen in Polen mit Ablagerungen des Paläogens, Neogens und manchmal vielleicht auch der Kreide in Verbindung.

3. Eine kleinere Zone von kalziumbikarbonatischen Wässern liegt an der Nordgrenze Mährens, örtlich auch innerhalb der natriumbikarbonatischen Zone, z. B. bei Krynica, wo man vertikale Zonenbildung des Wassers beobachten konnte. Diese Zone ist in Polen praktisch ohne Bedeutung.

4. Kalziumsulfatische Wässer wurden in Polen örtlich aufgefunden; zur Abgrenzung einer hydrogeochemischen Zone liegen jedoch nicht genügend Angaben vor.

5. Für die Verbreitung der ferrosulfatischen Wässer gilt das gleiche, wie für den vorerwähnten Typ. Im Zusammenhang mit dieser Gruppe sind die Austrittsstellen bei Opolno, Unterschlesien, am Westrand des Isergebirges, interessant. Diese Wässer gehören zum kalziumsulfatischen Typ, blicken aber auf eine wechselvolle geochemische Entstehungsgeschichte zurück. Die Quellen treten aus in der Nähe von Eisenerzgruben gelegenen Braunkohlenlagerstätten zutage, wo sie wahrscheinlich auch ihren Gehalt an Eisensulfat erhalten. Eine Anzahl der Wässer dürfte ihren Ursprung in den Ölfeldern haben, was auch in den angrenzenden Zonen zutrifft. Die kalziumsulfatische Komponente stammt möglicherweise aus den Kohlenlagerstätten.

Tschechoslowakei. Das tschechoslowakische Gebiet bildet gewissermassen einen hydrogeochemischen Knotenpunkt Mitteleuropas. Mit Ausnahme der Wässer der Kalisalzlagerstätten, d. h. des kalzium- und magnesiumchloridischen Typs, kommen hier alle Typen von Mineralwässern vor. Insgesamt wurden sieben grundlegende Typen von Mineralwässern festgestellt. Die hydrogeochemischen Bedingungen sind hier sehr schwierig, was hier vor allem durch den komplizierten geologischen Bau bedingt ist.

Die natriumchloridischen Wässer kommen in einzelnen Ortschaften in der Slowakei vor, wo sie einige kleinere geochemische Zonen bilden. Diese Zonen

bilden allem Anschein nach die Fortsetzung einer weiten südlicheren Zone, die von Rumänien aus kommend auf das tschechoslowakische Gebiet übergreift. Hier treten die Wässer in den neogenen Sedimenten auf. An anderen Orten in der Tschechoslowakei konnten Wässer dieser Gruppen nicht festgestellt werden.

Die natriumbikarbonatischen Wässer sind in Mähren und in der Slowakei vor allem in den Ablagerungen des Jung- und Alttertiärs verbreitet; ihr Vorkommen in älteren, möglicherweise auch kretazeischen Gesteinen ist allerdings nicht ausgeschlossen. Örtlich kommen auch natrium-kalziumchloridische und natriumchloridische, aus Erdöllagerstätten stammende Wässer vor. In Böhmen tritt der natriumbikarbonatische Typ ausschliesslich in der Böhmisches Kreideformation auf. Die Wässer zeigen hier grösstenteils Anzeichen eines gestörten Charakters.

Der natriumsulfatische Typ konnte in Böhmen, Mähren, sowie in der Slowakei festgestellt werden. Zu diesem Typ gehören die bekannten böhmischen Kurorte Franzensbad, Marienbad und Karlsbad. Der sulfatische Bestandteil dieser Wässer stammt zweifellos aus neogenen Sedimenten. Eine weitere Zone dieser Wässer tritt in Südmähren auf, der Ursprung ihrer Sulfatkomponente ist der gleiche wie in Böhmen. In der Slowakei bilden die natriumsulfatischen Wässer eine weite Zone. Die Sulfatkomponente hat hier allerdings ihren Ursprung in den gipsführenden Sedimenten der Trias.

Der magnesiumsulfatische Typ ist auf einen kleinen Umkreis bei Chomutov in Böhmen beschränkt. Die Wässer treten hier im Neogen zutage.

Die kalziumsulfatischen Wässer treten in Böhmen, sowie in Nordmähren, in den neogenen Sedimenten auf. Auch in der Slowakei ist dieser Typ besonders verbreitet, gehört hier allerdings zur Trias.

Der ferrosulfatische Typ bildet in Westböhmen eine weite Zone und steht hier mit dem Auftreten der sog. Alaunschiefer des Algonkiums in Verbindung. In Mähren kommen die ferrosulfatischen Wässer im mährischen Teil der Böhmisches Kreideformation vor. Dieser Typ ist auch in der Slowakei vielfach vertreten, doch kommt es allerdings nicht zur Bildung von flächenmässig grösseren Zonen.

Die kalziumbikarbonatischen Wässer sind in Böhmen, Mähren und in der Slowakei verbreitet, wo sie in Formationen verschiedenen Alters und Ursprungs zum Vorschein kommen.

Ungarn. Vom hydrogeochemischen Standpunkt aus ist Ungarn vor allem durch seine Übergangstypen zwischen den natriumbikarbonatischen und magnesiumsulfatischen Typen sowie auch durch die Vielfältigkeit seiner hydrogeochemischen Grundtypen bekannt. Von den letztgenannten seien folgende erwähnt:

- a) kalziumbikarbonatische,
- b) kalziumsulfatische,

- c) ferrosulfatische,
- d) natriumbikarbonatische,
- e) natriumsulfatische und
- f) magnesiumsulfatische Wässer.

Zu den meistverbreiteten gehören der natriumbikarbonatische Typ und seine Derivate, der natrium- und magnesiumsulfatische mit einer grossen Anzahl von Zwischentypen. Die Wässer unter a), b) und c) sind weniger verbreitet und haben daher für die Umgrenzung keine besondere Bedeutung.

Das Vorkommen der natriumbikarbonatischen Wässer ist praktisch in ganz Ungarn vorauszusetzen; sie finden sich, nach den Untersuchungen von E. SZÁDECZKY-KARDOSS, hauptsächlich in den jüngsttertiären (»levantinischen«) limnischen Sedimenten, dürften aber ebenfalls in den älteren Formationen vorkommen. Die unterpannonischen Sandsteine im südlichen Teil Transdanubiens enthalten natriumbikarbonatische und natrium(kalzium)chloridische, aus Erdöllagerstätten stammende Wässer, deren Mineralisation über 25 g/l erreicht. Auch der natriumchloridische Typ der Ölfeldwässer konnte festgestellt werden (Lokalität Sóshartyán). Analoge Verhältnisse herrschen in West- und Südwestungarn. Die natriumbikarbonatischen Wässer treten örtlich auch direkt in Budapest zutage. Graphisch ist die chemische Zusammensetzung der Mineralwässer von Budapest in Tabelle III wiedergegeben. Die verwickelten geologischen Verhältnisse in Transdanubien und in der Grossen Ungarischen Tiefebene haben in der Bildung der Wässer eine ganze Reihe von Zwischentypen hervorgerufen. Die Entstehung dieser Typen verlief ähnlich wie in Rumänien, in der Tschechoslowakei und in anderen Gebieten Mitteleuropas. Gegen den Südwesten Ungarns konnte in den ungarischen Wässern (Alap) ein allgemeiner Anstieg der Chloridkomponente beobachtet werden; im angrenzenden Teil Jugoslawiens behalten die Wässer dagegen ihren ursprünglichen natriumbikarbonatischen Charakter bei. Die Wässer der Seen Palics und Ruzsanda gehören gleichfalls zum natriumbikarbonatischen Typ, sie sind hoch mineralisch und haben den gleichen Ursprung wie alle anderen Wässer dieses Typs in Ungarn.

Die Sulfatkomponente des natrium- und magnesiumsulfatischen Typs stammt wahrscheinlich aus den durch feinverteilten Eisendisulfid angereicherten Kisceller Tonen, obzwar in manchen Fällen nicht auszuschliessen ist, dass die in den Wässern anwesenden Sulfate ihren Ursprung den älteren Formationen verdanken, wie dies z. B. in der Tschechoslowakei der Fall ist.

An Hand des oben angeführten Materials gelangen wir zu folgendem Schlussfolgerungen:

Für ganz Ungarn sind die natriumbikarbonatischen Ölfeldwässer kennzeichnend. Das Vorkommen dieser Wässer ermöglicht die Bildung einer ganzen Reihe von gemischten Wassertypen und Zwischentypen. Die bedeutende Verbreitung des Typs »Ölfeldwasser« ist vor allem mit Rücksicht auf die Erschlies-

ssung von organischen Lagerstätten von grösstem Wert, weist jedoch darauf hin, dass die Erdölindustrie in Ungarn erst in ihren Anfängen steht, und in der Erdölproduktion bei weitem noch nicht das letzte Wort gesprochen wurde. Die hydrogeochemischen Faktoren sind ein günstiges Anzeichen, ungeachtet dessen, dass der Grossteil der ungarischen mineralisierten Ölfeldwässer Spuren von Störungen aufzeigt, die entweder durch Vermengen mit dem Wasser eines anderen Typs — vorwiegend mit kalziumsulfatischen — oder durch Zufuhr der in den Gesteinen aufgelösten Sulfate bzw. durch Unterdrücken des ursprünglichen Charakters durch kalziumbikarbonatische Sickerwässer entstanden sind.

Ein derart gestörter primärer Charakter des Wassers ist keineswegs ein ungünstiges Zeichen, da solche Umwandlungen bei aufsteigenden Mineralquellen sehr häufig sind. Das hydrogeochemische Bild der ungarischen Mineralwässer bedeutet daher einen Hinweis auf das mögliche Vorkommen von Bitumenlagerstätten auch ausserhalb der heute bekannten Felder.

All dies stimmt gut mit der geologischen Prognose von KERTAI (1952) überein. In diesem Zusammenhang sei aber das bemerkenswerte Vorkommen von freiem Kohlendioxyd in einigen Wässern erwähnt. Laut KERTAI (s. Literaturverzeichnis) sei hier der Ursprung von CO_2 auf Grund interessanter Feststellungen nicht postvulkanisch, sondern es bestehe in Ungarn zwischen der Bildung des Erdöls im unteren Pannon und dem Vorkommen von CO_2 ein enger Zusammenhang, d. h., dass sowohl CO_2 als auch die Kohlenwasserstoffe verschiedene Produkte ein und desselben Vorganges sind.

Sollte diese Annahme richtig sein, so wäre die hydrogeochemische Situation noch weitaus günstiger. Sehr interessant und für die Erdölerforschung wertvoll wäre daher die hydrogeochemische Detailforschung Ungarns, besonders aber die Untersuchung des Gasgehaltes der Wässer. Auch die Untersuchung der Spurenelemente in allen Wässern könnte für die Umgrenzung der erzführenden Provinzen Ungarns bezeichnende und nützliche Ergebnisse bringen.

Magnesiumsulfatische Wässer treten in einem kleinen Umkreis an der tschechoslowakisch-ungarischen Grenze auf, annähernd im Raum zwischen Komarno und Budapest.

Die kalziumkarbonatischen und ferrosulfatischen Typen haben in Ungarn nur örtliche Bedeutung.

Österreich. Am nordöstlichen Alpenrand treten natriumchloridische Wässer auf, die ihren Gehalt an Mineralien den salzführenden Gesteinen des Neogens entnehmen. Kalzium- und magnesiumchloridische Wässer, deren Ursprung im Salz zu suchen wäre, konnten in Österreich nicht aufgefunden werden.

Die natriumbikarbonatischen Wässer bilden eine weitreichende Zone, insbesondere im Neogen Österreichs, annähernd längs der Linie Klagenfurt—Wien. Im Süden dieser Zone treten natriumbikarbonatische Wässer mit hohem Gehalt an freiem Kohlendioxyd auf.

Kalziumsulfatischen Wässern begegnen wir in Österreich vorwiegend als Umsäumung der natriumchloridischen Zone, doch bildet dieser Typ an keiner Stelle ausgedehntere Provinzen.

Die kalziumbikarbonatischen Wässer bilden hauptsächlich im Alpengebiet eine weite hydrogeochemische Zone. Hier tritt örtlich auch der kalziumsulfatische Typ auf.

Natrium- und magnesiumsulfatische Wässer werden in Österreich vermisst. Der ferrosulfatische Typ wird nur örtlich vorgefunden, doch kommt es nie zur Bildung weitreichender Zonen.

Vom hydrogeochemischen Standpunkt aus können wir also dieses Land als verhältnismässig monoton betrachten.

Deutschland (Deutsche Demokratische Republik und Deutsche Bundesrepublik). Das hydrogeochemische Bild Deutschlands zeichnet sich durch seine ausserordentliche Buntheit aus, denn hier sind praktisch — vielleicht nur mit Ausnahme des magnesiumsulfatischen Typs — alle Wassertypen vertreten. (Die hydrogeochemische Karte von Mitteleuropa bietet ein nur unvollkommenes Bild über die Verbreitung der einzelnen Mineralwässer in Deutschland, da uns leider keine ausreichenden hydrogeochemischen Unterlagen zur Verfügung stehen.)

Für Deutschland sind die natriumchloridischen, die magnesiumchloridischen und kalziunchloridischen Wässer typisch; ziemlich verbreitet ist aber auch der ferrosulfatische Typ und der natriumbikarbonatische nimmt ebenfalls eine bedeutende Fläche ein.

Die natriumchloridischen Wässer finden sich vorwiegend in den Sedimenten des Perms, um den Rhein aber auch in den salzführenden Sedimenten des Oligozäns. Gleiches gilt für die kalzium- und magnesiumchloridischen Typen, die in den Kalisalzlagern in grosser Anzahl vorkommen.

Die natriumbikarbonatischen Wässer bilden eine weitgehende Zone in Hannover, wo sie sich in den ölführenden Schichtenfolgen des Perms, des Juras und der Kreide finden. In Südwestdeutschland und im angrenzenden Gebiet Frankreichs gehören die natriumbikarbonatischen Wässer wahrscheinlich zu den oligozänen Sedimenten. Eine grössere Zone natriumbikarbonatischer Wässer tritt auch in West- und Mitteldeutschland auf. Stark gestört erscheinen die Wässer dieser Zone durch kalziumbikarbonatisches Sickerwasser, ferner durch Vermengen mit kalziumsulfatischem Wasser oder Kohlendioxyd, das hier postvulkanischen Ursprung aufzeigt.

Die natriumsulfatischen Wässer kommen in Deutschland nur in einzelnen Lokalitäten vor. Ihre Entstehung verlief unter den gleichen Bedingungen wie in Rumänien, Ungarn und der Tschechoslowakei; der Ursprung der Sulfatkomponente ist wahrscheinlich in den Gips- und Anhydritkhorizonten der Salzlagern zu suchen, in deren Nähe es oft zu Austritten von natriumbikarbonatischen Wässern kommt. Eine weite natriumsulfatische Zone erstreckt sich längs

der deutsch—tschechoslowakischen Grenze. Die Mineralisation der Wässer ist niedrig, der Gehalt erreicht an keiner Stelle die in der Tschechoslowakei und Ungarn festgestellten Werte. Die typischen, uns aus den beiden erwähnten Staaten bekannten, natriumsulfatischen Wässer werden in Deutschland vermisst.

Eine weitreichende Zone natriumbikarbonatischer Wässer findet sich im Neogen Südostdeutschlands. Die hydrogeochemische Karte zeigt, dass sich das Gebiet der möglichen Ölführung hier viel weiter erstreckt, als nach den heute bekannten Ölfeldern zu schliessen wäre. Es ist nicht ausgeschlossen, dass man gerade in dieser Beziehung in der Zukunft zu überraschenden Feststellungen gelangen wird.

Die ferrosulfatischen Wässer sind in Deutschland ziemlich verbreitet. Sie bilden eine weite hydrogeochemische Zone im Westen der DDR, wo sie in Verbindung mit den obersilurischen Kiesel- und Alaunschiefern auftreten. Örtlich finden sich die ferrosulfatischen Wässer auch in anderen deutschen Gebieten, doch kommt es nirgends mehr zur Bildung weitgehender Zonen.

ZUSAMMENFASSUNG

In der angeführten Übersicht widerspiegelt sich die ausserordentliche Verbreitung der natriumbikarbonatischen, d. h. der Ölfeldwässer, und der natriumchloridischen, d. i. der Wässer der Salzlagerstätten in Mitteleuropa. Die ferrosulfatischen und kalziumsulfatischen Wässer sind gleichfalls sehr verbreitet; in Ungarn und in der Tschechoslowakei wurde ausserordentlich reiches Vorkommen des natriumsulfatischen Typs beobachtet. Etwas seltener sind die kalzium- und magnesiumchloridischen Wässer der Kalisalzlagerstätten. In Mitteleuropa finden sich diese Typen nur in Deutschland, in den übrigen mitteleuropäischen Staaten konnten sie bisher nicht festgestellt werden. Eine nur geringfügige Verbreitung weisen die magnesiumsulfatischen Wässer auf; dieser Typ kommt nur in einem flächenmässig sehr begrenzten Gebiet Nordungarns und Westböhmens vor. Alle angeführten Typen und ihre Derivate sind nur in bestimmten geologischen Formationen vorhanden, im Gegensatz zu dem in Mitteleuropa gleichfalls sehr häufigen kalziumbikarbonatischen Typ, der an keine einzige geologische Formation gebunden ist, sondern in Gesteinen verschiedensten Alters und Ursprungs auftritt.

Bemerkenswert sind einige die natriumbikarbonatischen Wässer betreffende Feststellungen. In Rumänien erstreckt sich die natriumbikarbonatische Zone längs der Aussen-seite des Karpatenbogens bis westlich von Bukarest, wo sie in Herkulesbad zutage tritt. Dieser Typ wurde als Erdölwasser identifiziert, obzwar nicht alle genetischen Kriterien bekannt waren. Einer persönlichen Mitteilung von Herrn Prof. ATANASIU (Rumänische Akademie der Wissenschaften) zufolge ist diese Annahme richtig, denn bei der Erkundung zeigte es sich, dass es sich hier um ein öhlffiges Gebiet handelt. Gleich günstige Zeichen sind die Mineralwässer in Ungarn, Österreich und Deutschland. Es hat sich erwiesen, dass die möglicherweise ölführenden Gebiete in diesen Staaten grössere Verbreitung haben, als bisher angenommen wurde. Auch in Polen zeigen die Austrittstellen der natriumbikarbonatischen Wässer im Neogen bei Stalinogród, Krakau und Ladek, dass das Karpatenflysch nicht die einzig mögliche ölführende Schichtenfolge Polens ist.

Das Vorkommen der übrigen Wässer entspricht gleichfalls der Verbreitung der betreffenden mineralischen Rohstoffe. Da die vorliegende Arbeit aber nicht auf alle Einzelheiten eingeht, ist es nicht möglich, für diesen Fall genauere Prognosen aufzustellen.

II

Proportionalitätskoeffizienten

Schon seit einigen Jahren benützt man das Vorkommen von einzelnen seltenen und verstreuten chemischen Elementen in den Gesteinen, Mineralien und Böden bei der geochemischen Erkundung von mineralischen Lagerstätten, die zum Ziel hat einerseits den Ursprung der betreffenden Gesteine festzustellen, andererseits über die Anwesenheit einer Lagerstätte Klarheit zu gewinnen. Dies ist auch der Grund, weshalb Gesteine, Minerale und Böden, evtl. auch das botanische Material, durch Spektralanalyse und andere mikroanalytische Methoden intensiv untersucht werden.

Für einige der oben angeführten Aufgaben hat jedoch das quantitative Verhältnis der sich physikalisch und chemisch nahestehenden Elementenpaare viel grössere Bedeutung.

In der Hydrogeochemie verwendet man diese Verhältnisse zur Lösung genetischer Probleme. Bisher fanden die folgenden Koeffizienten Verwendung: $\text{SO}_4 : \text{Cl}$, $\text{Ca} : \text{Mg}$, $\text{Na} : \text{Cl}$, $\text{Cl} - \text{Na} : \text{Mg}$, $\text{Cl} - \text{Na} : \text{SO}_4$, $\text{Cl} : \text{Br}$ u. a. m. WINOGRADOW (1948) befasst sich in einer kurzen theoretischen Abhandlung mit den Verhältnissen einiger Kationen des Wassers, z. B. Ca/Sr , Ba/Ra , K/Rb , K/Li , Cl/Br , Rb/Cs , Na/Li , etc.

Beim Studium der in der Natur vorkommenden Wässer Mitteleuropas konnten wir umfassendes analytisches Material mit zahlreichen interessanten und wichtigen Angaben anhäufen. Dieses Material haben wir nun zur vorliegenden Studie verwendet, die unsere eigenen Erwägungen über den Ursprung der einzelnen Wassertypen und die angeführte Studie WINOGRADOWS ergänzt und ausserdem auch einen Beitrag zur Klärung der Entwicklungsgeschichte einiger in der Erdkruste, vor allem in den Oberflächenwässern, befindlicher Elemente liefern soll. Wie WINOGRADOW beziehen wir alle numerischen Koeffizienten auf einige grundlegende und massgebende Koeffizienten der gleichen Elemente im Meerwasser, im Süsswasser der Eruptiv- und Sedimentgesteine etc.

Es ist selbstverständlich, dass die Verhältnisse der einzelnen Elementenpaare in den Gesteinen beständiger sind und durch diverse Faktoren weniger angegriffen werden, während sich die Werte dieser Verhältnisse in den Wässern infolge einer Reihe der verschiedensten Vorgänge ändern. Alle diese Tatsachen und gegebenenfalls auch die Ungenauigkeit einiger analytischer Angaben müssen nun in Betracht gezogen werden. Die Unterlagen zu dieser Studie wurden nicht speziell gewählt, sondern durchgehend, so wie sie eben zur Verfügung standen, verwendet.

Der Na/K-Koeffizient. Aus der Reihe der kennzeichnenden und genetischen Koeffizienten ist das Verhältnis zwischen Natrium und Kali das interessanteste. Die Werte dieses Verhältnisses sind für die Eruptiv- und Sedimentgesteine, für

das Oberflächenwasser (Süßwasser) und Meerwasser in Tabelle 1 und 2 wiedergegeben. Tabelle 3 zeigt die Werte dieses Verhältnisses für verschiedene Typen von Mineralwässern Mitteleuropas.

Durch Vergleich der in den Tabellen angeführten Werte gelangt man zu einigen wertvollen, die Geochemie dieser Elemente betreffenden Feststellungen. Die auf der Erdoberfläche laufend auftretenden kalziumbikarbonatischen Wässer haben sehr tiefliegende, mit den Grössen für See- und Flusswasser übereinstimmende kNa/K Werte. Für das Na/K Verhältnis in den Eruptivgesteinen ist

Tabelle 1

	Na/K	Referenz
Oberflächenwasser (durchschn. Zusammensetzung)	2,73	VERNADSKIJ, 1954
See- und Flusswasser (Durchschnitt)	2,73	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Meerwasser	27,70	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Meerwasser	27,89	WINOGRADOW, 1950
Eruptivgesteine	1,09	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Eruptivgesteine	1,04	WINOGRADOW, 1950
Tonige Sedimente	0,36	RANKAMA und SAHAMA, 1952
Tonige Sedimente	0,38	WINOGRADOW, 1950
Böden	0,46	WINOGRADOW, 1950

Tabelle 2

	mg/l		Na/K
	Na	K	
In den Weltozean zugeführt	16800,0	15000,0	1,15
Im Meerwasser befindlich	10700,0	370,0	28,89

dieser Wert allerdings erhöht, was durch die Adsorption des Kalis in den Tonen und anderen Gesteinen und durch die Kaliextraktion mittels Pflanzen zu erklären ist. Das Na/K Verhältnis in den Wässern der Erdoberfläche zeigt, dass die Werte von GOLDSCHMIDT (1933, 1937), die das Quantum des dem Ozean zugeführten Na und K angeben, nicht ganz richtig sein dürften (Tab. 2), insbesondere was das Kali betrifft. Der Wert des Koeffizienten für die kalziumsulfatischen Wässer liegt in der Nähe des Wertes für den kalziumbikarbonatischen Typ, was auch für den ferroalumosulfatischen Typ gilt, der in den Gebieten der Alaun- und Kieselschiefer sedimentären Ursprungs auftritt. Die ferrosulfatischen Wässer sind hauptsächlich in den Lagerstätten der polymetallischen sulfidischen Erze ver-

breitet. Der kNa/K Wert nähert sich dem für die Eruptivgesteine errechneten Wert.

Ein ganz anderes Bild bieten die kNa/K -Werte der natriumbikarbonatischen Wässer. Die Werte des ungestörten natriumbikarbonatischen Typs liegen nahe dem für das Meerwasser gegebenen Koeffizienten, der gestörte natriumbikarbonatische Typ zeigt, ebenso wie der natriumsulfatische, etwas höhere Werte. Die natriumkalziumchloridischen Wässer (der Ölfelder) haben bereits stark erhöhte Werte. Der durchschnittliche Wert aller Ölfeldwässer beträgt 74,6 (Durchschnitt aus 287 Analysen). Es ist interessant, dass dieser Wert im Vergleich mit dem Meerwasser (wir betrachten die Ölfeldwässer als fossile, umgewandelte Wässer marinen Ursprungs) ziemlich stark erhöht erscheint. Der Wert entspricht jedoch den Angaben anderer Autoren, so hat z. B. ROGERS (1917) für die Ölfeldwässer Kaliforniens einen mittleren kNa/K -Wert um 125 angegeben.

Es dürfte nichts anderes übrigbleiben, als bei den Ölfeldwässern eine weitere Sorption von Kali anzunehmen. In einigen anderen Gebieten wurden dagegen für diesen Typ äusserst niedrige kNa/K -Werte festgestellt, wie z. B. in der Böhmisches Kreideformation, deren $kNa/K < 10$ beträgt, in der Süd- und Südostslowakei (Werte gegen 9,5) und in anderen Lokalitäten Mitteleuropas. Die durch niedrige kNa/K -Werte gekennzeichneten natriumbikarbonatischen Mineralwässer treten fast ausschliesslich in den Gebieten verhältnismässig junger vulkanischer Tätigkeit auf, gleichfalls die natriumsulfatischen Wässer, die wir als Derivate der natriumbikarbonatischen betrachten.

Eine ganz aussergewöhnliche Erscheinung sind die rumänischen Ölfeldwässer, deren kNa/K -Werte bis 0,6 reichen. Ausser den natriumbikarbonatischen sind es die Wässer, die wir als natriumkalziumchloridische bezeichnen, obwohl sie eher zu den natriumkaliumchloridischen gereiht werden könnten. Diese hoch mineralisierten Wässer enthalten bis auf 16 050 mg/l K bei einem Gehalt von 10 900 mg/l Na. Der Wert 0,6 ist einer der niedrigsten der für die Wässer der Erdöl- und Kalisalzlagertstätten erhaltenen Werte. Niedrige kNa/K -Werte sind bei den neogenen Ölfeldwässern Rumäniens eine ziemlich häufige Erscheinung. Mit diesem Problem befasste sich schon KREJCI-GRAF (1930), der den Ursprung des Kalis von den abgestorbenen Meerpflanzen abgeleitet hatte.

Vergleichen wir nun die Verbreitung des Wassers der Kalisalzlagertstätten in den Volksdemokratien, so überrascht uns das gänzliche Fehlen dieser Wässer in Rumänien. In Deutschland (DDR und DBR) treten die genannten Wässer auf, in Polen konnten sie aber nicht festgestellt werden, obwohl dort Kalisalzlagertstätten im Perm bekannt sind. Lagerstätten dieser Salze werden nicht einmal durch niedrige kNa/K -Werte der Mineralwässer verraten; leider sind auch die vorhandenen analytischen Unterlagen nicht ausreichend. In den angrenzenden Gebieten der UdSSR konnte gleichfalls kein Auftreten der typischen Wässer der Kalisalzlagertstätten verzeichnet werden, in einigen Fällen verraten aber die niedrigen kNa/K -Werte (2, 4 u. ä.) der Wässer diese Lagerstätten.

In Rumänien fand man dagegen Wässer mit niedrigen kNa/K -Werten, obzwar hier Kalisalzlagertstätten nicht bekannt sind. Aus Tabelle 4 sind noch andere Tatsachen ersichtlich, die die angedeutete Problematik noch mehr betonen.

Tabelle 3

Wassertyp	kNa/K	Analysen- durchschnitt
kalziumkarbonatisch	3,4	140
kalziumsulfatisch	3,8	56
ferrosulfatisch	1,3	5
ferroalumosulfatisch	3,4	12
natriumbikarbonatisch*	22,0	98
natriumbikarbonatisch**	53,4	137
natriumsulfatisch	66,2	82
natriumkalziumchloridisch, aus Ölfeldern	148,6	52
natriumchloridisch	137,7	136
magnesiumchloridisch	2,8	6
kalziumchloridisch	0,9	4

* ungestört

** unterdrückt

Aus der Tabelle geht hervor, dass die Ölfeldwässer Rumäniens die niedrigsten kNa/K -Werte aufweisen. Beim natriumchloridischen Typ (der Salzlagertstätten) ist diese Tatsache nicht mehr so auffallend, aber auch hier sind die kNa/K -Werte verhältnismässig niedrig.

Interessant ist auch der Umstand, dass die Wässer der erwähnten Typen an der Aussenseite des Karpatenbogens einen höheren Gehalt an Kali aufweisen als die gleichen Wassertypen an der Karpateninnenseite (was Rumänien betrifft). Hier taucht also die Frage auf, wo die ungeheuren Quanten von Kali-, Kalzium-, Magnesium- und anderen Salzen geblieben sind, die doch in den Ausgangslaugen gewiss vorhanden waren. KREJCI-GRAFS Ausführungen über den Ursprung des Kalis in den Ölfeldwässern Rumäniens durften kaum annehmbar sein.

Mit dem Problem des Fehlens von Kalisalzen in Rumänien befasste sich schon PAPP (1911). Wir betrachten die in seiner Arbeit gegebenen Erläuterungen als richtig und wahrscheinlich.

Das neogene Meer, in welchem die Salzlagertstätten Siebenbürgens, d. h. der Innenseite des Karpatenbogens, abgelagert sind, war ein isoliertes Meer und es ist unentschieden, ob es vollkommen austrocknete oder nicht. Falls es austrocknete, dann ist es gewiss, dass die Ablagerung aller Salze, u. zw. dort, wo die letzten Reste des Meeres erhalten blieben, also in den tiefsten Teilen des Beckens

Tabelle 4

Wassertyp	Staat	kNa/K	Analysen- durchschnitt
natriumbikarbonatisch	Tschechoslowakei	31,2	37
	Österreich	55,7	24
	Polen	73,0	25
	Rumänien	24,8	21
natriumkalziumchloridisch (der Ölfelder)	Tschechoslowakei	113,2	4
	Österreich	260,9	5
	Polen	127,5	17
	Rumänien	92,8	26
natriumchloridisch	Tschechoslowakei	244,1	1
	DDR + DBR	68,7	87
	Österreich	152,5	7
	Polen*	58,1	10
	Rumänien	116,7	9

* — einschliesslich eines Teiles der UdSSR.

erfolgte. Es bleibt allerdings noch fraglich, ob es zur Bildung von Lagerstätten kam, oder ob die Salze auf einer grossen Fläche verstreut wurden. Falls aber kein gänzliches Austrocknen des Meeres stattfand, müssten sich in den tiefliegenden Gebieten des Beckens hoch mineralisierte kalzium- oder magnesiumchloridische, durch Kali angereicherte Laugen befinden.

Ein ähnliches Bild können wir an der Aussenseite des Karpatenbogens beobachten; das Vorkommen von Kalisalzen ist hier aber vom hydrogeochemischen Standpunkt aus noch wahrscheinlicher. Allerdings ist es noch nicht geklärt, ob auch die geologischen Verhältnisse für die Erhaltung dieser Salze günstig waren, oder ob sie nach der Ablagerung (zu der es unbedingt kommen musste) ausgelaugt oder fortgeschwemmt wurden.

Wie die Wässer der Salzlagerstätten auf das chemische Verhalten der Ölfeldwässer einwirkten (abgesehen von der erhöhten Mineralisation), besonders am Aussenrand der Karpaten, konnte nicht festgestellt werden. Ein bedeutender Teil des Kalis gelangte aber in die Ölfeldwässer zweifellos erst nach deren Entstehung, und die einzige Kaliumquelle wurde durch die Salzablagerungen des rumänischen Neogens gebildet.

Die Wässer der Salzlagerstätten weisen sehr hohe kNa/K-Werte auf, allerdings aber nur die natriumchloridischen. Bei den Wässern der Kalilagerstätten

liegt dieser Koeffizient sehr niedrig, sogar niedriger als die für die Oberflächenwässer und kalziumbikarbonatischen Mineralwässer errechneten Werte. Der Kaligehalt steigt bis zu 10 g pro 1 Liter Wasser und darüber. Wie ersichtlich, macht sich bei allen Wassertypen ein bedeutender Kalidefizit bemerkbar, wenn wir diese Werte mit den Verhältnissen in den Eruptivgesteinen vergleichen. Die Konzentration von Kali erfolgt erst in den letzten marinen residualen Mutterlaugen, d. h. beim kalzium- und magnesiumchloridischen Typ.

Der Cl/Br-Koeffizient. Der Wert des Cl/Br-Koeffizienten bewegt sich beim Meerwasser um 292. Die Ölfeldwässer (als Derivate der Meerwässer) haben den annähernd gleichen Koeffizienten; die typischen Ölfeldwässer einen etwas niedrigeren, die umgewandelten einen etwas höheren Wert als 292. Der für 79 natriumbikarbonatische Ölfeldwässer errechnete Durchschnitt stimmt vollkommen mit dem Wert der Wässer des Weltozeans überein. Bei den natriumkalziumchloridischen Ölfeldwässern liegt der Cl/Br Wert etwas tiefer, was für die Anhäufung von Brom in diesem Wassertyp spricht. Die umgewandelten Ölfeldwässer zeigen Werte über 300 auf.

Bei den natriumkalziumchloridischen Wässern der Salzlagerstätten liegt der Koeffizient im Bereich von 1000 bis zu einigen Zehntausenden, durchschnittlich um 3000. Der für 68 Wässer dieses Typs errechnete Wert beträgt 3391,1. Auf Grund dieses Koeffizienten, den WINOGRADOW als »genetischen Koeffizienten« bezeichnet, ist es bei gleicher Zusammensetzung möglich, die Ölfeldwässer von den Wässern der Salzlagerstätten zu unterscheiden.

Maximale Konzentration von Brom tritt in den kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern der Kalisalzlagerstätten auf. Der niedrigste Wert wurde bei den magnesiumchloridischen Wässern festgestellt.

Tabelle 5

Wassertyp	κCl/Br	Analysendurchschnitt
natriumbikarbonatisch, ungestört	293,2	79
natriumsulfatisch, gemischt	329,4	10
natriumbikarbonatisch, unterdrückt	356,7	47
natriumkalziumchloridisch (der Ölfelder)	281,3	37
natriumkalziumchloridisch (der Salzlagerstätten)	3391,1	68
kalziumchloridisch	58,5	4
magnesiumchloridisch	41,8	5
Meerwasser	292,0*	
Eruptivgesteine	196,0*	

* — RANKAMA und SAHAMA, 1952

Der durchschnittliche Bromgehalt in den Oberflächenwässern ist nicht bekannt. Nach ALEKIN (1953) liegt der Bromgehalt in den Oberflächenwässern im Bereich von 0,001—0,2 mg/l. Der für die Eruptivgesteine errechnete Wert zeigt, dass sich der mittlere Cl/Br-Koeffizient der Oberflächenwässer um 200 bewegen sollte. Im Hinblick auf diesen Wert weisen die Meerwässer einen Bromverlust auf, der durch die Extraktion des Broms durch Meerpflanzen und Lebewesen verursacht wird.

Der Ca/Sr-Koeffizient. Die primäre Strontiumquelle der Wässer bilden die zerfallenden Eruptivgesteine, deren kCa/Sr -Wert um 242 liegt. Nach WINOGRADOW müssten die Oberflächen und Flusswässer einen Ca/Sr-Koeffizienten um 200 aufzeigen. Es stellte sich jedoch heraus, dass der mittlere Wert des Koeffizienten für 54 Wässer des kalziumbikarbonatischen Typs etwas höher liegt als theoretisch angenommen worden war. Die kalziumsulfatischen Wässer dagegen haben einen sehr niedrigen kCa/Sr -Wert, was auch begreiflich ist, da diese Wässer hauptsächlich in den gipsführenden marinen Gesteinen, in denen sich neben Kalzium auch eine gewisse Menge von Strontium anhäufte, mineralisiert werden.

Interessant sind die für die Erdölwässer errechneten Werte. Bei den durch kalziumbikarbonatisches Wasser unterdrückten natriumbikarbonatischen Typen beträgt der kCa/Sr -Wert 228,5; die natriumsulfatischen (gemischten) Wässer haben Werte um 200. Bei den nicht umgewandelten natriumbikarbonatischen Wässern belaufen sich die mittleren kCa/Sr -Werte auf 170,7 und bei den natriumkalziumchloridischen Erdölwässern auf 120,4. Diese Werte sind sehr bezeichnend, da die Erdölwässer, die doch Derivate des Meerwassers sind, für den angeführten Koeffizienten Werte um 30 aufweisen sollten. Genaue Analysen einiger Ölfeldwässer der Tschechoslowakei bezeugen die Richtigkeit dieser Annahme. Allerdings ist aber nicht bekannt, ob sie auch allgemein gültig ist, da wir nicht alle, dieses Verhältnis störenden Vorgänge kennen. Es könnte sich in diesem Fall vielleicht auch um nicht ganz genaue Analysen handeln, ebenfalls können auch Vorgänge angenommen werden, die zum Anstieg der kCa/Sr -Werte führen.

Eine gewisse Anhäufung von Strontium erfolgte in allen Wässern der Salzlagerstätten. Bei den natriumkalziumchloridischen Wässern liegen die Werte um 125, bei den kalziumchloridischen um 38, bei den magnesiumchloridischen dürfte das gleiche der Fall sein. Der niedrigste Wert (12) wurde bei den kalziumchloridischen Wässern von Kreuznach festgestellt. Es ist daher klar, dass nicht das ganze Strontium des Meerwassers bei der Verdampfung in Form von Sulfaten aus der Lösung gefällt wird, sondern ein beträchtlicher Teil bis zur letzten Verdampfungsphase in der Lösung erhalten bleibt.

Aus obigem geht hervor, dass die Mineralwässer nur selten kCa/Sr Werte unter 30 haben. (Diesen Wert erreichen wohl nur einige Ölfeldwässer; die Anhäufung von Strontium erfolgt nur in den Wässern der Kalisalzlagerstätten, wo die Koeffizienten die niedrigsten Werte erreichen.) Niedrigere kCa/Sr -Werte,

besonders bei den kalziumbikarbonatischen und den kalziumsulfatischen Wässern, müssen unsere Aufmerksamkeit auf sich lenken, da sie eine abnorme Anhäufung dieses Elements bezeugen. Der Ca/Sr-Koeffizient kann als geochemisches Kriterium bei der hydrogeochemischen Erkundung der Lagerstätten von mineralischen Rohstoffen gute Verwendung finden.

Tabelle 6

Wassertyp	kCa/Sr	Analysen- durchschnitt
kalziumbikarbonatisch	334,0	54
kalziumsulfatisch	76,8	28
natriumbikarbonatisch, unterdrückt	228,5	36
natriumsulfatisch, gemischt	202,1	27
natriumbikarbonatisch, ungestört	170,0	54
natriumkalziumchloridisch (der Ölfelder)	120,4	26
natriumkalziumchloridisch (der Salzlagerstätten)	125,5	137
kalziumchloridisch (der Salzlagerstätten)	38,5	3
Eruptivgesteine	242*	
Böden	144,0**	
Meerwasser	30,7*	
Oberflächen- und Flusswässer	um 200,0**	

* RANKAMA und SAHAMA, 1952

• ** WINOGRADOW, 1950

Der Na/Li- und K/Li-Koeffizient. Lithium gehört zu den in allen Wassertypen am meisten verbreiteten Elementen. Über den Lithiumgehalt in den Wässern sind zahlreiche Angaben bekannt, was durch die balneologische Bedeutung dieses Elements bedingt ist.

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, dass alle Mineralwässer niedrigere kNa/Li-Werte haben als das Meerwasser, d. h., dass hier im Verhältnis zum Natrium eine starke Anreicherung des Wassers durch Lithium erfolgt, wahrscheinlich durch die Auslaugung des Lithiums aus den Gesteinen. Eine gewisse Anreicherung der kalziumbikarbonatischen und sulfatischen Wässer durch Lithium beobachtet man auch im Vergleich zu den Eruptivgesteinen. Bei den unterdrückten Natriumbikarbonatischen Wässern liegen die kNa/Li-Werte in der Nähe der Werte der Oberflächenwässer. Der Koeffizient der ungestörten Wässer liegt dagegen wie in bezug auf die Oberflächenwässer, so auch auf die gestörten Ölfeldwässer sehr hoch. Aber auch dieser Wert bedeutet eine mehr als hundertfache Anreicherung der natriumbikarbonatischen Ölfeldwässer im Vergleich mit dem Meerwasser.

Tabelle 7

Wassertyp	kNa/Li	kK/Li	Analysen- durchschnitt
kalziumbikarbonatisch	317,0	40,5	60
kalziumsulfatisch	305,0	75,5	22
natriumbikarbonatisch, ungestört	1 076,0	31,0	35
natriumbikarbonatisch, unterdrückt	367,0	49,0	23
natriumkalziumchloridisch (Salzlagerstätten)	13 855,0	1 206,0	43
kalziumchloridisch (Salzlagerstätten)	8,8	15,4	4
Meerwasser	105 610,0	3 800,0*	
Eruptivgesteine	435,0	398,0*	

* RANKAMA und SAHAMA, 1952

Die aus den Salzlagerstätten stammenden natriumkalziumchloridischen Wässer haben ungefähr 10mal niedrigere kNa/Li-Werte als das Meerwasser. Eine erhebliche Anhäufung von Lithium im Vergleich zum Natrium erfolgt jedoch erst bei den kalzium- (und zweifellos auch magnesium)chloridischen Wässern der Kalisalzlagerstätten. Dies bezeugt, dass das Lithium bis zur letzten Phase der Verdampfung des Meerwassers in Lösung bleibt.

Bemerkenswert ist das Verhältnis zwischen Lithium und Kali. Bei den kalziumbikarbonatischen und kalziumsulfatischen Wässern, sowie bei allen Typen von Ölfeldwässern, ist der Wert dieses Verhältnisses im Vergleich zum Meerwasser und zu den Eruptivgesteinen sehr niedrig. Einen ungewöhnlich hohen Wert zeigen die natriumkalziumchloridischen Typen der Salzlagerstätten. Im Vergleich mit dem Meerwasser sind diese Wässer stärker durch Lithium angereichert, im Hinblick auf die Eruptivgesteine ergibt sich jedoch ein Defizit. Durch Lithium am stärksten angereichert sind wiederum die kalzium- und magnesiumchloridischen Wässer der Kalilagerstätten, wo eine bedeutende Anhäufung von Lithium vor sich geht.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Proportionalitätskoeffizienten, d. h. die Verhältnisse der sich physikalisch und chemisch nahestehenden Elemente in den Mineralwässern verschiedener Typen, sind ein wichtiges genetisches und geochemisches Kennzeichen. Die untersuchten Verhältnisse Na/K, Cr/Br, Ca/Sr, Na/Li widerspiegeln die Verschiedenheiten der einzelnen Mineralwässer und die Unterschiede in deren Ursprung; sie ergänzen so das Gesamtbild der verwickelten Entstehungsgeschichte der Wässer. Das Verhältnis Na/K zeigt, dass bei den an der Oberfläche entstandenen Wässern und bei den durch Auslaugen der Gesteine gebildeten Mineralwässern (ausgenommen die Wässer der Salzlagerstätten) die Werte dieses Verhältnisses sich den Werten beider Elemente in den Eruptivgesteinen nähern. Die Na/K-Werte der als Derivate des Meerwassers betrachteten Ölfeldwässer liegen nahe denselben des Weltozeans. In Gebieten junger vulkanischer Tätigkeit kommt es zu einem beträchtlichen Rückgang des Na/K-Verhältnisses

auch bei den Ölfeldwässern. Die Wässer der Steinsalzlagerstätten weisen relativ sehr hohe Na/K-Werte auf. Eine Anhäufung von Kali erfolgt wiederum bei den kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern, deren Na/K-Werte tiefer liegen als die der Oberflächenwässer. In dieser Hinsicht sind die Wässer der rumänischen Salz- und Erdöllagerstätten bekannt, die, mit den gleichen Wässern anderer Staaten Mitteleuropas verglichen, abnorm niedrige Na/K-Werte aufweisen. Diese regionale Anomalie wird in den rumänischen neogenen Sedimenten wahrscheinlich durch den anormalen Gehalt an Kalisalzen hervorgerufen.

Den Cl/Br Koeffizienten verwendet man schon lange als Kriterium für den Ursprung einiger Wassertypen, besonders der Wässer der Erdöl- und Salzlagerstätten. Eine Revision und die errechneten Werte dieses Koeffizienten erwiesen sich als zuverlässig. Bei den Wässern der Ölfeldlagerstätten nähern sich die Cl/Br-Werte denen des Meerwassers, d. h. 292. Die Wässer der Salzlagerstätten (des natriumkalziumchloridischen Typs) haben immer höhere Werte als 1000, durchschnittlich um 3000. Eine bedeutende Anhäufung von Brom erfolgt wiederum erst bei den kalzium- und magnesiumchloridischen Wässern (der Kalisalzlagerstätten) und bei den residualen Mutterlaugen des gleichen Typs.

Der Ca/Sr-Koeffizient erreicht in den kalziumbikarbonatischen Wässern die höchsten Werte, die sich dem für die Wässer der Erdoberfläche und der Flussläufe errechneten Wert nähern. Bei den kalziumsulfatischen Wässern tritt bereits eine starke Anreicherung des Wassers durch Strontium auf. Die Erdölwässer, deren Werte sich um 30 bewegen sollten (da es sich in diesem Fall eigentlich um fossile Meerwässer handelt), haben viel höhere Werte. Bei einigen tschechoslowakischen Ölfeldwässern wurden tatsächlich Werte um 30 gefunden, es ist aber nicht sicher, ob diese Feststellung allgemeine Gültigkeit hat.

Die natriumkalziumchloridischen Wässer der Salzlagerstätten haben im Vergleich mit dem Meerwasser bedeutend höhere Ca/Sr-Werte. Auch in diesem Fall erfolgt die Konzentration des Strontiums in den kalziumchloridischen Wässern. Als ausserordentlich günstig erweist sich der Ca/Sr-Koeffizient bei der hydrogeochemischen Schürfung, die das Aufsuchen von Strontiumlagerstätten zum Zwecke hat. Alle Wassertypen sind ausnahmslos im Vergleich mit dem Meerwasser stark durch Lithium angereichert. Die Na/Li-Werte nähern sich grösstenteils dem für die Eruptivgesteine errechneten Wert. Ausnahmen bilden hier nur der natriumbikarbonatische und der natriumkalziumchloridische Typ mit höheren Koeffizienten und der kalziumchloridische Typ, in welchem es zu einer bedeutenderen Anhäufung von Lithium kommt.

Der K/Li-Koeffizient zeigt, dass im Vergleich mit den Eruptivgesteinen alle Typen von Mineralwässern stark durch Lithium angereichert sind. Abzusondern wären nur die natriumkalziumchloridischen Wässer der Salzlagerstätten, die allgemein höhere Werte aufweisen. Eine maximale Anhäufung von Lithium erfolgt auch in diesem Fall bei den kalziumchloridischen Wässern.

SCHRIFTTUM

- АГАДЖАНОВ, А. М.: Гидрогеология и гидравлика подземных вод. Москва 1947.
 AIGNER, A.: Über die Therme von Mitterndorf im Steirischen Salzkammergut. Graz 1904.
 Almanach lázní ČSR. Praha 1920.
 Almanach lázní ČSR. Praha 1949.
 ALTFELD, E.: Die physikalischen Grundlagen des intermittierenden Kohlensäuresprudels zu Narny bei Adernach a.Rh., Marburg 1913.
 АЛЕКИН, О. А.: Основы гидрохимии. Ленинград 1953.
 BASTIN, E. S.—GREER, F. E.: Additional Data on Sulphate-Reducing Bacteria in Soils and Waters of Illinois Oil Fields. Bull. Am. Assoc. of Petrol. Geol., 14, No 2, 1930.
 BASTIN, E. S.: The problem of the Natural Reduction of Sulphates. Bull. Am. Assoc. of Petrol. Geol., 10, 1926.
 BAUER, A.: Einiges über Mineralwässer. Wien 1862.
 Bäder-Almanach. Berlin 1907.
 BĚHOUNEK, F.: Orientační měření radioaktivity vod z naft. oblasti ČSR., Zprávy věř. sl. techn., 1936.
 BĚHOUNEK, F.: Radioaktivita Čes. minerálních vod. Almanach lázní ČSR. Praha 1937.
 CRANZ, H. J.: Gesundbrunnen der Oesterr. Monarchie. Wien 1777.
 DATHE, E.: Die Salzbrunner Mineralquellen in ihren geologischen Beziehungen. Berlin 1901.
 DELKESKAMP, R.: Die Kaiser Friedrich-Quelle zu Offenbach a. M. in geol. u. phys. Beziehungen., Internat. Mineralquellen-Zeitung. Wien 1907.
 Deutsches Bäderbuch, 1907.
 Deutschlands Heilquellen und Bäder. Berlin 1900.

- DOMINIKIEWICZ, M.: Wody mineralne Polski. Warszawa 1951.
- DUBEN, V.: O povodu minerálních vod v Čechách a na Moravě. Věst. čs. fysiatr. spol. v Praze, 1940.
- EHRENFELD, R.: Untersuchungen über die Radioaktivität mähr. u. schles. Heilquellen. Brno 1907.
- EMSZT, K.: Die Springquelle v. Ipolynyitra, Földtani Közlöny, 1911.
- FOLPRECHT, J.—PATTEISKY, K.: Geologie Ostravsko-Karvinského kamenouhelného revíru. Ostrava 1928.
- FOLPRECHT, J.: Nový jedový pramen v našem státě. Příroda 1922.
- FRECH, F.: Die Mineralquellen des Taunus., Berlin 1912.
- FRECH, F.: Schlesiens Heilquellen in ihrer Beziehung zum Bau der Gebirge. Berlin 1912.
- FRESENIUS, H.: Chemische Untersuchung der Drei-Lilien-Quelle zu Wiesbaden, 1912.
- FRESENIUS, H.: Chem. u. phys. Untersuchung des Gertrudis-Sprudels zu Biskirchen im Lahntale. Wiesbaden 1908.
- FRESENIUS, H.: Chem. Untersuchung der Römerquelle in Bad Ems. Wiesbaden 1905.
- FRESENIUS, H.: Chem. u. phys. Untersuchung der Kaiserin Auguste Viktoria-Quelle zu Bad Homburg v. d. Höhe. Wiesbaden 1907.
- FRESENIUS, H.: Chem. Untersuchung der Georgen-Quelle, der Marien-Quelle u. der Friedrichs-Quelle zu Bad Landeck in Schlesien. Wiesbaden 1910.
- GENSER, C.: Radioaktive Heilquellen in Deutschland. Ztschr. der Deutsch. Geol. Gesellschaft, 1933.
- Гидрохимические материалы. Москва 1947.
- GINSBURG-KARAGITSCHewa, T. L.: Microflora of Oil Waters and Oil-bearing Formations and Biochemical Processes caused by it. Bull. Am. Assoc. of Petrol. Geol., 17, 1933.
- ГЕН БЕРТ-КАРАГИЧЕВА, Т. Л.: Микробиологические очерки. ОНТИ, 1935.
- GOLDSCHMIDT, V. M. u. a.: Zur Geochemie der Alkalimetalle. Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse, III, 34, IV, 35.
- GOLDSCHMIDT, V. M.: Grundlagen der quantitativen Geochemie. Fortschr. Miner. Kryst. Petrographie, 1933.
- GOLDSCHMIDT, V. M.: The Principles of Distribution of Chemical Elements in Minerals and Rocks. J. Chem. Soc., 1937.
- HALAVÁTS, J.: Der artesische Brunnen von Szentes. Mitt. aus d. Jahrbuche der kgl. ung. Geol. Anstalt. Budapest 1888.
- HEINRICH, F.: Untersuchungen über die Wiesbadener Thermalquellen und ihre Radioaktivität. Sitzungsberichte der phys.-med. Soz. 1904.
- HEM, J. D.: Geochemistry of Ground Water. Econ. Geology, 1950.
- HENSEL, J.: Balneografia Slovenska. SAV Bratislava 1951.
- HINTZ, E.: Chemische u. phys. Untersuchung des Rhenser Sprudels. Wiesbaden 1902.
- HINTZ, E.—GRÜNHUT, L.: Chem. u. phys. Untersuchung des Kochbrunnens zu Wiesbaden. Wiesbaden 1907.
- HOFMANN, K.—LÓCZY, L.: Über die Entstehung der Budaer Bitterwasserquellen. Földtani Közlöny, 1904.
- HOLLUTA, J.—HERRMANN, W.: Untersuchung an einer Mineralquelle in Karlsbrunn. Verhandlungen des Naturf. Vereines, Brno 1937.
- HONSELL, H.: Die ehemalige Saline Mosbach und deren Solquellen. Karlsruhe 1911.
- HÜMMEL, K.: Beziehungen der Mineralquellen Deutschlands zum jungen Vulkanismus, Zeitschrift f. prakt. Geologie, 1930.
- CHRYZER, K.: Die namhafteren Kurorte u. Heilquellen Ungarns u. seiner Nebenländer. Stuttgart 1887.
- JACQUOT, E.: Les eaux minérales de la France. Paris 1894.
- JACQUOT, E.: Les sources minerales de la France. Paris 1904.
- JELEN, V.: Minerální vody české křídý. Věst. čs. fysiatr. spol. v Praze 1939.
- KAISER, E.: Über die Herkunft des Mineralgehaltes in den Mitteldeutschen Mineralquellen. Allgemeine Deutsche Bäder-Zeitung, Breslau 1907.
- KALECSINSZKY, S.: Über die ungarischen warmen u. heissen Kochsalzseen als natürliche Wärme-Accumulatoren, etc. Földtani Közlöny, 1901.
- KALMANN, W.—GLÄSER, M.: Das Mineralwasser von Árva-Polhóra. Wien 1899.
- KAMPE, R.: Heilquellen u. Bergbau. Jena 1924.
- KERTAL, Gy.: Образование месторождений нефти и газа в Венгрии. Acta Geologica, T. I, Budapest 1952.
- KNETT, J.: Die geologisch-balneologischen Verhältnisse von Trenčín-Teplicz. Trenčín 1902.
- KREJCI-GRAF, K.: Geochemie der Erdöllagerstätten. Abh. zur prakt. Geologie. Halle 1930.
- KREJCI-GRAF, K.: Zur Geochemie der Ölfeldwässer. Petroleum 1934.

- KUKOWKA, A.: Bäderbuch für das Gebiet der Deutschen Demokratischen Republik. Berlin 1951.
- LAUBE, G. G.: Die geologischen Verhältnisse des Mineralwassergebietes von Giesshübl Sauerbrunn. Giesshübl 1898.
- LENOCH, F.: Porovnání tří čs. kyselk (Béloves). Věst. čs. fysiatr. spol. v Praze 1938.
- LEITMEIER, H.: Die Absätze des Mineralwassers von Rohitsch-Sauerbrunn in Steiermark. Ztschr. f. Krystallographie, etc. Leipzig 1909.
- LEUTWEIN, F.: Geochemische Untersuchungen an den Alaun- u. Kieselschiefern Thüringens. Archiv f. Lagerstättenforschung, H. 82., 1951.
- LIEBE, Th. K.: Schwefelwasserstofferuptionen in den Geraer Schlotten-Tümpeln. 1884.
- LIEBUS, A.—ZEYNEK, R.: Über eine Eisenvitriolquelle, die anstatt Brunnenwassers in den Weinbergen bei Prag erhohrt wurde. Lotos, Praha 1913.
- LITEANU, E.: Hidrologie aplicata. Timișoara 1953.
- LUDWIG, E.: Chemische Untersuchung der Maria-Theresia-Quelle zu Andersdorf in Mähren. Tschermaks Min. u. Petr. Mitt., Wien 1884.
- LUDWIG, E.—PANZER, Th.: Über die Therme von Monfalcone. Min. u. Petr. Mitt., Wien 1901.
- LUDWIG, E.—PANZER, Th.: Über die Gasteiner Thermen. Wien 1900.
- LUDWIG, E.: Chemische Untersuchung des Sauerlings in Seifersdorf. Min. u. Petr. Mitt., Wien 1896.
- LUDWIG, R.: Die warmen Mineralquellen zu Bad Ems. Bull. Soc. Imperial. natural. de Moscou. Moskwa 1863.
- MATĚJKA, A.: Geol. podmínky vývěru sirovodíkových pramenů. Věst. st. ústavu geol., Praha 1938.
- MAUER, R.: Über die Verarbeitung von Quellen-Sedimenten der Wiesbadener Thermalquellen. Gunzenhausen 1920.
- MESTWERDT, A.: Die Bäder Oeynhausen u. Salzuflen. Jahrb. d. kgl. Preuss. geol. Landesanstalt, Berlin 1917.
- MEYER, L.: Chemische Untersuchung der Thermen zu Landbeck etc. Jour. prakt. Chemie, 1864.
- Минеральные воды России. Москва 1920.
- MRAZEC, L.: Noțiuni generale asupra apelor minerale si asupra raporturilor lor genetice cu hidrosfera si rocele scoartei. București 1941.
- MÜLLER, B.: Die Heilquellen des Sudetenlandes. Liberec 1940.
- NOPCSA, F.: Geologische Beobachtungen bei Herkulesfürdő. Földtani Közlöny, Budapest 1910.
- ОВЧИНКОВ, А. М.: Общая гидрогеология. 1949.
- ОВЧИНКОВ, А. М.: Минеральные воды. 1947.
- Österreichisches Bäderbuch, Berlin—Wien 1914.
- PÁLFI, M.: Über das Aufsteigen der Thermalwässer an die Oberfläche. Földtani Közlöny, Budapest 1909.
- PALMER, Ch.: Geochemical Interpretation of Water Analysis. US Geol. Survey Bull. 479, 1911.
- PAPP, K.: Source de Méthane à Kissármás, Com. de Kolozs. Földtani Közlöny, Budapest 1910.
- PAPP, K.: Kalisalzschürfungen in Ungarn. Földtani Közlöny, Budapest 1911.
- PETRASCHEK, W.: Die Mineralquellen der Gegend von Nachod u. Cudowa. Jahrbuch d. k. u. k. geol. Reichsanstalt. Wien 1903.
- PETRESCU, P.: Les eaux salées des gisements de pétrole de Roumanie. Moniteur du Pétrole Roumain, 1938.
- POPP, M.: Alte und neue Analysen des Stahlbades Bibra. Ztschr. f. Naturwissenschaften, Stuttgart 1907.
- RANKAMA, K.—SAHAMA Th.: Geochemistry. 1952.
- RASPE, F.: Heilquellenanalysen. Dresden 1855.
- REIBENSCHUH, A. F.: Chemische Untersuchung neuer Mineralquellen Steiermarks. Graz 1903.
- REIBENSCHUH, A. F.: Chemische Untersuchung neuer Mineralquellen Steiermarks 1898.
- SCHAFARZIK, F.: Über die geologischen, hydrographischen u. einige physikalische Verhältnisse der durch Insolation erwärmten Salzseen, insbesondere des heissen Medvetó-Sees bei Szováta. Földtani Közlöny, Budapest 1908.
- SCHIFFNER, C.: Radioaktive Wässer in Sachsen. Freiburg 1908.
- SCHUBERT, K.: Neue und wenig bekannte Mineralquellen Südmährens. Mont. Rundschau, 1915.
- STRAUB, J.: Composition chimique d'eaux médicinales (eaux minérales) de Transylvanie etc. Ann. Inst. Geol. Publ. Hung., Budapest 1950.
- SZAJNOCHA, L.: Zrodla mineralne Galicyi. Anzeiger der Akademie der Wissensch. in Krakau 1891.

- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Die Haupttypen d. artes. Wassers d. Ung. Grossen Tiefebene. Hidrol. Közl. XXI, 1941.
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: Die Darstellung d. Wasseranalysen und die Haupttypen d. ung. Wässer. Hidrol. Közl. XXVII, 1947.
- SZONTAGH, T.: Über die Mineralquellen des Burtales im Komitat Hont. Földtani Közlöny, Budapest 1908.
- THAN, C.: Die chemische Constitution der Mineralwässer und die Vergleichung derselben. Tschermaks Min. u. Petr. Mitt. Wien 1890.
- БЕРНАДСКИЙ, В. И.: Заметки о распространении химических элементов в земной коре. Изб. соч., т. I, 1954.
- ВИНОГРАДОВ, А. П.: О хлор-бромном коэффициенте подземных вод. ДАН СССР, т. 44, № 2, 1944.
- ВИНОГРАДОВ, А. П.: Рассеянные химические элементы в подземных водах разного происхождения. Труды лаб. гидрогеол. проблем. т. I, 1948.
- ВИНОГРАДОВ, А. П.: Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. 1950.
- WAGNER, V.: Die Herkunft der erdmuriatischen Kochsalzquellen der Bäder Kreuznach u. Münster a. Stein, etc. Ztschr. d. deutsch. geol. Ges. 1933.
- WIESNER, F.: Vodstvo a minerální prameny země podkarpatoruské. Užhorod 1935.
- ZAPLETAL, K.: Geol. poměry lázní Luhačovic atd. Zpr. kom. na přír. výzkum Moravy. Brno 1932.
- ZÝKA, V.—JURANEK, J.: Příspěvek ke geochemii minerálních vod záp. a sz. části Prešovského kraje. Práce ústavu pro naftový výzkum, Praha 1956.
- ZÝKA, V.: Geochemie minerálních vod v oblasti Šařafíkovo-Lučenec-Levica. Geologické zprávy, SAV Bratislava 1955.

ГИДРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗОНЫ СРЕДНЕЙ ЕВРОПЫ

В. ЗИКА

Резюме

I

В Средней Европе было обнаружено всего 9 основных типов минеральных вод: кальциево-бикарбонатный, кальциево-сульфатный, ферро-сульфатный, натриево-бикарбонатный, натриево-хлоридный, кальциево-хлоридный, магниевый-хлоридный, натриево-сульфатный, магниевый-сульфатный. Приняты в соображение были лишь воды, отличающиеся от среднего состава вод земной поверхности минерализацией, температурой, химическим составом или содержанием газов.

Кальциево-бикарбонатный тип вод встречается в горных породах разного возраста и происхождения. Минеральные воды приведенного типа отличаются от обычных вод большей частью лишь температурой или содержанием газов (углекислый газ). Кальциево-сульфатный тип встречается в богатых гипсом или ангидритом горных породах. Воды связаны обычно с осадочными отложениями мезозойской и кайнозойской эры. Ферро-сульфатный тип вод образует в Средней Европе лишь изредка обширные зоны. Относительно большие провинции упомянутых вод встречаются в ГДР, где воды связаны со сланцами кембрийского периода, равно как и в ЧСР, где воды находятся в меловых горных породах. Местами в Средней Европе встречается и тип купро-сульфатный и т. п. Натриево-бикарбонатные воды представляют собой морские фоссильные воды (воды нефтяных месторождений). К приведенной зоне вод автор относит и натриево-кальциево-хлоридный тип нефтяного происхождения. Воды в Средней Европе связаны с осадочными отложениями мезозойской и кайнозойской эр.

Натриево-хлоридный тип вод встречается в осадочных отложениях пермского периода, палеогена и неогена. К зоне этих вод автор относит и воды натриево-кальциево-хлоридного типа, соляного происхождения. Минерализация вод происходит в соленосных осадочных отложениях. Кальциево- и магниевый-хлоридный тип вод был найден лишь на территории Германии. Упомянутые воды связаны с залежами пермских калиевых солей.

Натриево-сульфатный тип вод создается путем смешения вод натриево-бикарбонатного типа с кальциево-сульфатным типом. Обильно распространен упомянутый тип в ЧСР и в Венгрии. Широкое распространение он получает также и на территории Румынии.

Магниевый-сульфатный тип встречается лишь в неогенных горных породах. Объем местонахождений Венгрии и ЧСР. Он создается в неогенных горных породах. Объем отдельных зон минеральных вод явствует со всей очевидностью из прилагаемой карты. Графическое толкование химических анализов вод приводится на таблицах I, II и III.

II

КОЭФФИЦИЕНТЫ ПРОПОРЦИОНАЛЬНОСТИ

Коэффициенты пропорциональности, т. е. отношения физико-химически близких друг к другу элементов в минеральных водах разных типов являются важным генетическим и геохимическим показателем. Изучаемые отношения Na/K , Cl/Br , Ca/Sr , Na/Li , K/Li показывают различия отдельных типов минеральных вод, их генеза, дополняя общую картину сложной истории вод. Отношение Na/K показывает, что воды поверхностного происхождения, равно как и создавшиеся в результате выщелачивания горных пород минеральные воды, за исключением вод соляных месторождений, обладают значениями приведенного отношения, близкими к отношению обоих элементов в изверженных горных породах. Нефтяные воды, как дериват морских вод, близки по значениям Na/K к воде мирового океана. В области молодой вулканической деятельности отношение Na/K и у нефтяных вод существенно понижается. Воды залежей поваренной соли обладают сравнительно высокими значениями Na/K . Накопление калия происходит у вод кальциево- и магниево-хлоридного типа, у которых значения Na/K ниже, чем у поверхностных вод. Интересны в этом отношении воды соляных и нефтяных месторождений Румынии, выдающие аномально низкие значения Na/K по отношению к водам тех же типов в других странах Средней Европы. Упомянутая региональная аномалия очевидно вызвана ненормальным содержанием калиевых солей в неогенных осадочных отложениях Румынии.

Коэффициент Cl/Br употребляется уже долго в качестве показателя происхождения некоторых типов минеральных вод, в частности нефтяных и соляных месторождений. Ревизия и исчисленные значения приведенного коэффициента явились доказательством его надежности. Воды нефтяных месторождений обладают значениями KCl/Br , близкими к значению морской воды, т. е. 292; воды соляных месторождений (натриево-кальциево-хлоридного типа) обладают значениями коэффициента более высокими, чем 1000 и в среднем около 3000. Значительное накопление брома имеет место у кальциево- и магниево-хлоридных вод (залежи калиевых солей) и у резидуальных маточных студней того же типа.

Коэффициент Ca/Sr у кальциево-бикарбонатных вод достигает наиболее высоких значений, приближающихся к значению, исчисленному для поверхностных вод и для вод речных течений. У вод кальциево-сульфатного типа проявляется уже значительное обогащение их за счет стронция. Воды нефтяного происхождения, которые должны были бы выдавать значение Ca/Sr около 30 (ввиду того, что они являются, собственно говоря, фоссильными морскими водами), выдают значительно более высокие значения. У некоторых чехословацких нефтяных вод были значения около 30 действительно установлены; однако подлежит сомнению, можно ли считать это констатирование общепринятым.

Воды натриево-кальциево-хлоридного типа соляных месторождений выдают в противоположность морской воде гораздо более высокие значения KCa/Sr . Концентрация стронция происходит и в этом случае у вод кальциево-хлоридного типа. Коэффициент Ca/Sr является чрезвычайно подходящим для гидрогеохимического обследования, направленного на отыскание залежей стронция.

Все без исключения типы вод обогащены в значительной степени за счет лития, по отношению к морской воде. Значения KNa/Li большей частью приближаются к исчисленному для изверженных горных пород значению. Исключением являются лишь натриево-бикарбонатный и натриево-кальциево-хлоридный типы вод, обладающие более высокими коэффициентами, и кальциево-хлоридный тип, у которого происходит значительное накопление лития.

Коэффициент K/Li показывает, что почти все типы минеральных вод в противоположность изверженным горным породам обогащены за счет лития. Исключением являются лишь воды натриево-кальциево-хлоридного типа соляного происхождения, выдающие в общем более высокие значения. Максимальное накопление лития происходит и в этом случае у вод кальциево-хлоридного типа.

THE CRYSTAL STRUCTURE AND THERMAL DECOMPOSITION OF ALUMINA AND ALUMINA HYDRATES AS REGARDED FROM THE POINT OF VIEW OF LATTICE GEOMETRY

By

K. SASVÁRI*

RESEARCH INSTITUTE OF THE TELECOMMUNICATION INDUSTRY AND RESEARCH LABORATORY
OF THE UNITED INCANDESCENT LAMP AND ELECTRIC CO. "TUNGSRAM", BUDAPEST

and

A. ZALAI

INSTITUTE FOR HIGH PRESSURE RESEARCH, BUDAPEST

The industrial as well as scientific importance of the different crystal modifications of alumina and its hydrates has induced a great many scientific workers to investigate into this field. The different chemical processes yield crystalline and amorphous modifications of aluminium hydroxide and even nature offers these compounds in large quantities, in the form of bauxite, as raw materials for industrial purposes. The anhydrous oxides are produced therefrom by dehydration. The process that in the course of heat treatment leads through different sorts of intermediary hydrates to anhydrous alumina will be different, according to the previous history, the grain size and the nature of the hydroxides treated; the properties of the intermediary hydroxides and of the anhydrous $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ will likewise depend on the same factors [1, 2, 3].

As shown by several studies, the direction of reactions may be greatly influenced by the time and other characteristics of the heat treatment. Such processes are mentioned by LAUBENGAYER [4] in connection with his hydrothermal experiments on different aluminium hydroxides and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. According to his statements, at exceedingly high steam pressures, the dehydration temperature seems to decrease to some extent but no alteration of boehmite into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ has been observed below 440 centigrades. His investigations further yielded the result that above 370 centigrades under hydrothermal conditions boehmite will convert into diaspor and, at higher temperatures, into corundum, possibly with diaspor as an intermediate step. Under hydrothermal conditions, between 200 and 400 centigrades, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ will be rehydrated into boehmite.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, exceedingly important from the industrial point of view, exhibits a particularly great diversity, e. g. in grain size and active surface and in that at higher temperatures it yields X-ray diagrams with lines of varying number and

* New address: Central Chemical Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

relative intensity, indicating structural alterations. These differences depend on the quality of the base material and the circumstances of heat treatment. The temperature of alteration of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ into $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is greatly influenced by the structural differences and the changes in properties connected therewith. Up to now it has been impossible to give satisfactory explanation for all the described phenomena. It is evident that in addition to the effects of grain size and possible impurities, the answer to these problems should be expected from structural research. The considerations above prompted the authors to review from the point of view of lattice geometry the crystal structures of alumina and alumina hydrates as well as the thermal alterations of them.

As a first step the ionic arrangements generally characterizing both the different crystalline and amorphous modifications of alumina and its hydrates will be considered. Subsequent to it, the structural changes taking place on dehydration will be dealt with. It will be further attempted to explain the causes that are considered to-day to unambiguously determine the nature of structural changes taking place in the course of dehydration.

The development of ionic crystal lattices

The crystalline modifications of alumina and its hydrates are, without exception, ionic crystals. As it was pointed out by WEYL [5], the process of forming ionic crystals from the compounding atoms can be divided into three steps. The first one is electron transfer, initiating the second one, a mutual neutralization of the electrostatic fields of the ions of opposite charge. The third step consists in a shifting of the ions into minimum-energy positions in the course of lattice building. The second step is identical with compound formation. Although the total of the valences of the compounding ions will equal zero, in compounds the mutual neutralization of the electrostatic fields is far from being complete, and full neutralization will take place only when all the ions are arranged in their positions in the lattice.

In the case of ionic crystals the arrangement of ions satisfying the above criteria is determined by a number of factors. So far only some of them are known for certain, such as

- (1) the relative dimensions of the ions forming the lattice,
- (2) the chemical valence of the ions,
- (3) the polarizability of the ions,
- (4) the PAULING principle [6] of electrostatic neutralization within minimum volume (coordination principle).

The criteria named afford to understand the distribution of ions in any known ionic lattice, yet insufficient to predetermine by the properties of the compounding ions alone the structure of the respective crystal lattice.

It is known that anions may be polarized more readily than cations: consequently, the charge of the anions may, in surrounding the cations of smaller volume and more concentrated charge, be deformed so as to effect a complete screening of the electrostatic field of the central cation by the smallest possible number of anions. The fact that neighbouring anions repulse each other less intensely than neighbouring cations is likewise due to the higher polarizability of anions. This is why the cations of ionic lattices are located at greater intervals, in the gaps of anionic groups, whereas anions are completely closed up.

It follows from the above considerations that for the arrangement of ions in the ionic lattice the coordination number of cations is of paramount importance. The coordination number depends — among other factors — also on the presence of cations other than the central one in the immediate vicinity of the anion. It is known that e. g. Si^{+4} , screened by four of the more intensely polarized O^{-2} ions, will for the same purpose need six of the less polarizable F^{-} . On the other hand, in the SiP_2O_7 lattice the polarizability of oxygen is diminished by the neighbouring P^{+5} ions of great electric field intensity to such a degree that with respect to oxygen the tetrahedric coordination of Si^{+4} changes to an octahedric one. The polarizability of oxygen is likewise diminished by the presence of protons. In consequence $(\text{OH})^{-}$ is less polarizable than O^{-2} . The ready interchange of $(\text{OH})^{-}$ and F^{-} in minerals may also be attributed to this phenomenon.

As it is known, the Al^{+3} cation is 6-coordinated with respect to O^{-2} or $(\text{OH})^{-}$ anions, i. e. in this case the Al^{+3} ions will be located in the gaps of octahedric anion groups. However, in some cases, as e. g. in glass, mullite or in the lattice of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ etc. the Al^{+3} ions also appear at the center of tetrahedric groups of 4-coordination.

The ionic radius of Al^{+3} given by GOLDSCHMIDT is 0.57 Å, so that it just fits into the octahedral cavities of the close-packed oxygen ions with a radius of 1.32 Å. However, in this case, the PAULING principle will not be satisfied as there are 12 negative valences of oxygen as opposed to the three positive ones of aluminium. The crystal lattice will, consequently, consist of oxygen octahedra with Al^{+3} nuclei, which are joined to each other in such a way that each oxygen belongs to two or more octahedra to fulfil valence neutralization.

Let us e. g. suppose that each oxygen of the octahedra is common with adjacent octahedra of the number n . Then $\frac{1}{n}$ part of the valences of each oxygen ion is directed towards the central cation. In this case the PAULING principle is fulfilled only when n satisfies the equation

$$6 \cdot \frac{2}{n} = 3 \quad (1)$$

From the solution of this equation follows that in this anionic arrangement each oxygen of the crystal lattice must belong to four neighbouring octahedra.

As we shall see in the following, in the effective lattice the coupling of the octahedra does not always take place in a similarly regular way, as sometimes not all the oxygens may be allotted to the same number of octahedra. However, the PAULING principle is almost universally fulfilled within each octahedron, even with different kinds of octahedral coupling; should it not be valid for some of the individual octahedra, then neutralization is sure to take place at least for each separate unit cell.

Theoretically, the lattice of ionic crystals consists of an anionic framework of a degree of symmetry equal to, or greater than, that of the macroscopic crystal. The cations occupy the cavities of this framework and the symmetry of their arrangement is not lower than that of the macroscopic crystal. The stability of the crystal lattice and the possibility of changes in symmetry on heat treatment or dehydration are chiefly determined by the stability of the anionic framework.

In the crystal lattices of alumina and its hydrates, both the cubic and hexagonal types of close-packing may take place. We will, therefore, make a short survey of the geometrical arrangement of the anionic cavities of these two kinds of grid and their possible linking types as it will offer an easy explanation of the nature of the grid in the different crystal lattices.

Cubic close-packing of a homogeneous set of ions

If close-packed ionic planes are superposed in the closest possible arrangement, the ions of one plane will occupy the hollow formed by three ions of the next plane.

The superposition of further planes onto two close-packed planes A and B may result in two different kinds of spatial arrangement. One of them is obtained by superposing a third plane C onto plain B so that C ions lie above such ionic triangles of plane A above whose gravity centers no ions of plane B take place.

If the relative position of three consecutive ionic planes is defined in this way then a fourth plane superposed on the same principle will be in a position identical with that of plane A. Thus, a sequence of planes is formed that repeats itself after each triplet of planes in a sense perpendicular to the ionic planes, according to the formula ABCABC... The unit translation in the direction perpendicular to the planes is, therefore, three times the distance of two neighbouring planes. The unit mesh of each plane is a rhomb formed by four neighbouring ions, the length of the rhomb's edge equalling the distance of two neighbouring ions. At first sight the unit cell appears to be of a hexagonal arrangement with three non-identical ions, as shown in Fig. 1. However, this arrangement exhibits cubic rather than hexagonal symmetry and yields the face-centered cubic cell whose body diameter coincides with the axis c of the cell in Fig. 1. The ionic planes are perpendicular to the body diameter of the cubic cell. The

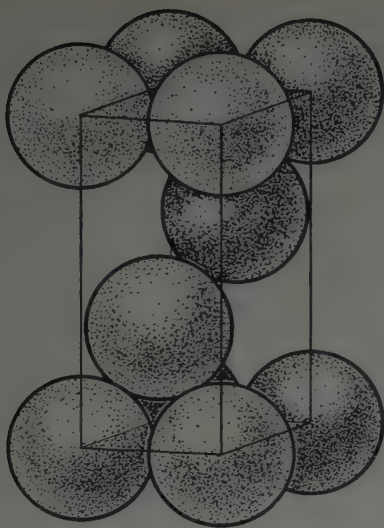


Fig. 1 Hexagonal unit cell of the cubic close-packing of a homogeneous set of ions as illustrated by a sphere arrangement

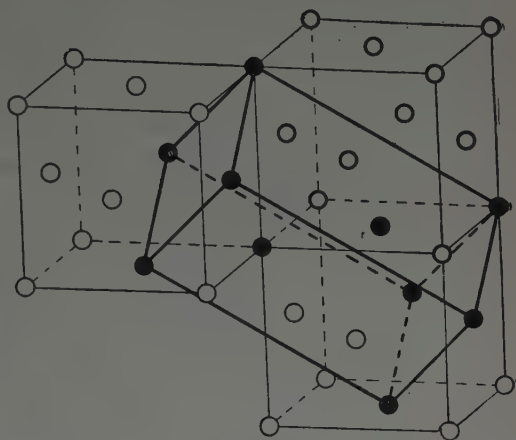


Fig. 2. Relative position of cubic and hexagonal unit cells in the cubic close-packing of a homogeneous set of ions

relative position of the two cells in the face-centered cubic lattice is seen in Fig. 2. It is readily observed that the hexagonal cell may be derived from the cubic one by an axis transformation governed by the equations

$$\begin{aligned}\bar{A}_{H1} &= \frac{1}{2}(\bar{a}_1 + \bar{a}_3) \\ \bar{A}_{H2} &= \frac{1}{2}(\bar{a}_1 - \bar{a}_3) \\ \bar{C}_H &= \bar{a}_1 + \bar{a}_2 + \bar{a}_3\end{aligned}\quad (2)$$

The anions of the close-packed ionic planes are situated at the corners of octahedral and tetrahedral solid figures. The cations of the lattice occur at the geometrical centers of them.

The octahedral and tetrahedral solid figures of the face-centered cubic unit cell are seen in Fig. 3. By means of covering and lineation the octahedral forms of Fig. 3a and the tetrahedral ones of Fig. 3b were made more conspicuous. The central octahedron lies entirely within the cell, whereas the adjoining ones lie by three quarters without, one of their body diameters coinciding with one of the edges of the unit cell. Thus, adding the quarter octahedra corresponding to the 12 cube edges to the central octahedron, the unit cell will contain, in total, four octahedra. The number of the anions in the unit cell is the same. The tetra-

hedra of the unit cell occur at the faces of the octahedra, one of their corners coinciding with a cube corner. In the unit cell there are, consequently, eight tetrahedra, i. e. twice as much as anions.

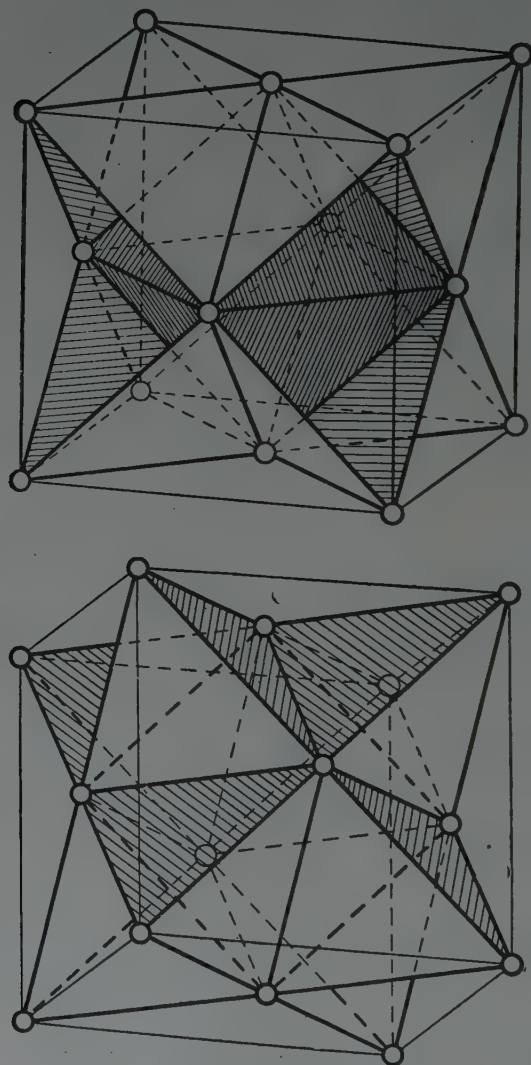


Fig. 3. Octahedral and tetrahedral forms within the unit cell of the face-centered cubic lattice
a) emphasizing octahedral forms, b) tetrahedral ones

The relative position of octahedra and tetrahedra in the close-packed cubic lattice is readily seen within a double-dimension cell as illustrated in Fig. 4. The solid figures are drawn so as to allow looking inside but not through the octahedra. Two of the octahedral edges were left off near the right upper front-

corner so as to permit the inspection in elevation of two octahedra lying behind one another. Some of the edges of the quarter octahedra situated behind the frontal cube face are similarly omitted. In this anionic arrangement all the octahedra are settled in such a way that the axes of any two octahedra are parallel

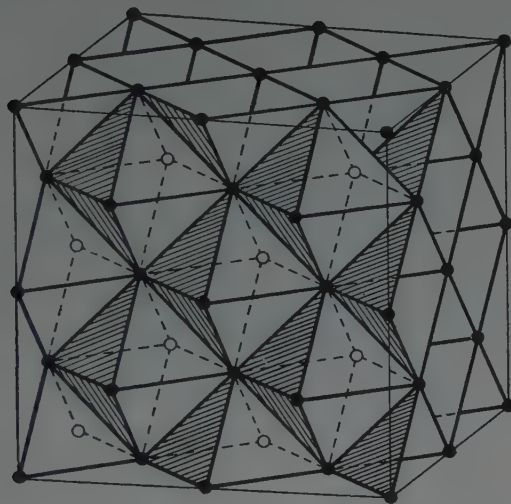


Fig. 4. Relative position of octahedral and tetrahedral forms of the face-centered cubic lattice, as illustrated within a double-edge cell

to each other and to the edges of the unit cell. The neighbouring octahedra as well as tetrahedra are linked through corners and edges.

Hexagonal close-packing of a homogeneous set of ions

The sequence of the close-packed anionic planes different from that of the cubic arrangement, may be described by the formula ABAB... This arrangement of the anions allows to define unit cells of real hexagonal symmetry as illustrated in Fig. 5, in which the unit cell is presented by an arrangement of spheric elements.

In this arrangement the anions likewise occur at the corners of octahedra and tetrahedra. The relative position and the linking of the forms is shown in space by Fig. 6. In order to have a better insight, the octahedral layers parallel with the plane (0001) are shown in en échelon arrangement. The projection of two adjacent octahedral layers onto plane (0001) is seen in Fig. 7. The left hand part of the drawing shows the projection of the lower layer, the right hand part that of the upper one.

In this case the linking of octahedra and tetrahedra differs from that of the cubic close-packed anionic arrangement. In the direction parallel to the hexagonal

axis c the neighbouring forms are linked through faces, in other directions through edges. The distance of the cations situated in face-linked octahedra is considerably smaller than in edge-linked ones.

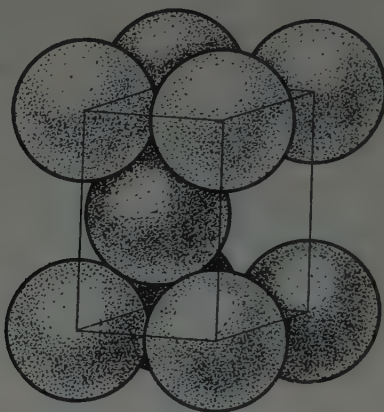


Fig. 5. Hexagonal unit cell of the hexagonal close-packing of a homogeneous set of ions, as represented by spherical elements

In the hexagonal close-packed lattice, as is the case in the cubic one, each of the ions situated at octahedral corners belongs to six neighbouring octahedra. If, therefore, the valence of the central cation should be more than one, the octahedral cavities would only partly be repleted. The number of empty cavities

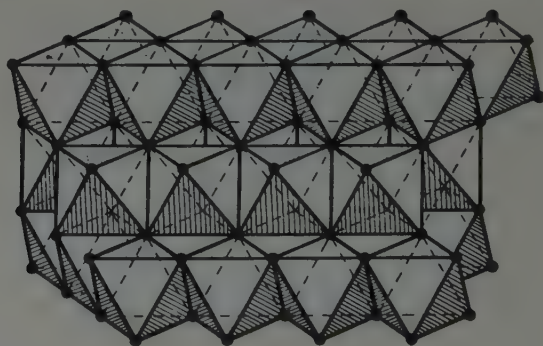


Fig. 6. Relative position of octahedral and tetrahedral forms of the hexagonal close-packed lattice

depend on the valence of the anions, the distribution of the filled cavities would be such as to permit the neutralizing of valences within each separate octahedron, or at least within each unit cell, as postulated by the PAULING principle.

The cations may in both arrangements be restricted to the centers of the octahedra, or may be distributed between octahedra and tetrahedra, depending on ionic radius and valence.

The octahedra and tetrahedra will in most cases be distorted by the cations, and the close-packed anionic frame will suffer a deformation of sometimes quite high a degree. Beside a tendency towards a uniform distribution, the arrangement of the cations in two kinds of solid forms is governed on the one hand by the PAULING principle and, on the other by hitherto unknown but none the less

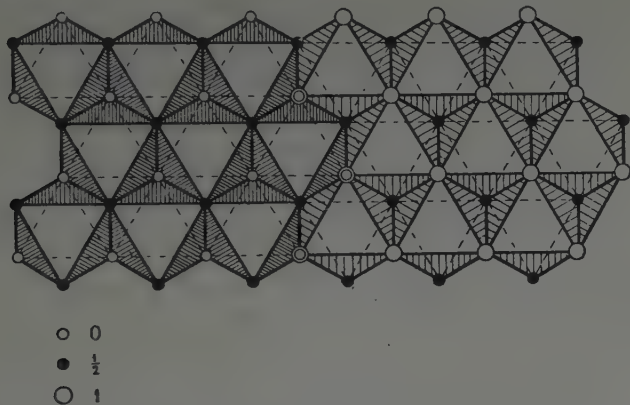


Fig. 7. Projection of two contacting parallel octahedral nets upon plane (0001) of the hexagonal close-packed lattice. The left side shows the lower octahedral network, the right side the upper one

considerable factors which secure the minimum-energy arrangement of the crystal lattice. The existence of as yet unknown factors is proved by the fact that the actual cation distribution cannot be defined on the basis of the named conditions alone. The case of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ offers an excellent example to it.

Often the octahedric coordination of the cations does not result in an anionic frame covering uninterruptedly the entire lattice, but yields, as in the case of e. g. boehmite, a sheaf of close-packed anionic layers. This phenomenon is defined by the valence ratio of cations and anions. There exists, however, the possibility for the same valence ratio to have a three-dimensional anionic arrangement as well as one periodic by layers. This is e. g. the reason for the appearance of AlOOH in two different structures (boehmite and diaspore). In such cases each of the two different close-packed anionic arrangements is realized by a crystal lattice of a given lattice energy.* The anionic frame being very stable in both arrangements, the transition of one lattice into the other may happen only

* In some cases, as it will be shown elsewhere, even a third lattice type is possible for the same chemical compound, with a combination of the two different close-packed anionic arrangements and probably characterized by a third value of lattice energy.

under especially compelling circumstances and then only in one direction. Thus, only the transition of boehmite into diaspore under hydrothermal conditions at a very high steam pressure is known as yet, where the cubic close-packed periodic layer-system is transformed into an uninterrupted three-dimensional hexagonal close-packed anionic frame. According to our present-day knowledge, the process is irreversible and represents the hitherto unique method of diaspore synthesis [4, 7]. The difference in anionic arrangement may also cause differences in the nature of anionic bonds. This is also valid for the above example, the hydrogen bond observed in the boehmite lattice disappears at the transition into diaspore.

Depending similarly on valence relations, some crystal lattices may consist also of octahedral layers, without the lattice actually developing to a close-packed hexagonal or cubic arrangement. This is the case with hydrargillite and bayerite.

In cases where the chemical composition of the material involves cations of different valence and ionic radii, some of which does not prefer octahedric or tetrahedric coordination, the octahedric or tetrahedric coordination of part of the cations can be realized without any close-packing of the anions. It is, however, not proposed to deal with this type of structure in the present paper.

The structure of the crystalline modifications of $\text{Al}(\text{OH})_3$

Anhydrous alumina is obtained by the dehydration of aluminium hydroxides. Consequently, when surveying structures and structural changes it appears convenient to begin with the aluminium hydroxides of maximum water content. The formula of this compound is $\text{Al}(\text{OH})_3$ and it may be written as the sum of oxides: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Three crystalline modifications of this compound are known, namely hydrargillite, *a*- and *b*-bayerite. It is further known in the amorphous gel state.

(a) *Hydrargillite* is formed in the course of the BAYER process of alumina production. It is also known under the names gibbsite, γ -alumina trihydrate and aluminium orthohydroxide. It also occurs as a mineral in very pure crystalline form. The crystal structure was determined in 1934 by MEGAW [8]. According to him, the lattice is monoclinic with the following structural parameters:

$a = 8,624 \text{ \AA}$	$C_{2h}^5 - P2_1/n$	$s_x = 2,44 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 1,73 \text{ \AA}$
$b = 5,06 \text{ \AA}$	$Z = 8$	$s_m = 2,42 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 1,98 \text{ \AA}$
$c = 9,70 \text{ \AA}$			$\text{O} - \text{O} = 2,48 \text{ \AA}$
$\beta = 94^\circ 34'$			$\text{O} - \text{O} = 2,88 \text{ \AA}$

s_x being the roentgenographic, s_n the measured density. The ionic distances mentioned are the minimum and maximum ones observed.

Concerning ionic arrangement, the hydrargillite lattice is a typical layer structure, consisting of layers of hydroxyl octahedra parallel to the plane (001) and separated by a unit translation of $\frac{c}{2}$. Within the layers the neighbouring octahedra are linked by sharing edges, six of them forming hexagonal rings. The layer is formed by a network of such rings. The projection of the layer on a plane parallel to it is seen in Fig. 8. Distortions have been disregarded. In this picture the mesh units of the planar rhombic and hexagonal network are also indicated.

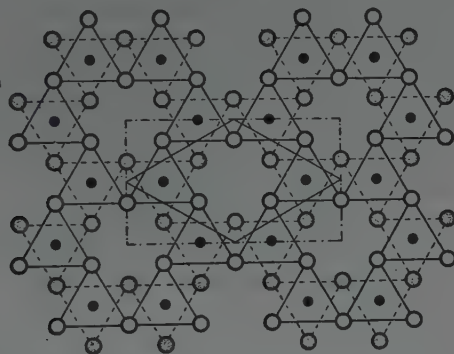


Fig. 8. A single octahedral layer of the hydrargillite lattice projected upon a plane parallel to the layer. Distortions are disregarded. In the middle mesh units of the planar rhombic and hexagonal network are presented

The individual octahedral layer consists of two planes of hydroxyl ions, close-packed in themselves and superposed likewise in close-packing. The sequence of the hydroxyl planes of the successive octahedral layers alternates according to the formula AB BA AB . . . The planar close-packing of the hydroxyl ions is somewhat distorted, causing a corresponding deformation of the octahedra. As seen from this structural picture within the individual layers both ionic and octahedric arrangements are of pseudohexagonal nature.

The distance of the two anionic planes of the layer is 2.12 Å, that of the anionic planes of two neighbouring layers amounts to 2.73 Å.

The Al cations occupy only two third of the octahedric places between the anionic planes of the layers. Therefore, each corner of the Al-filled octahedra belong to no more than two octahedra. The linking of the octahedra is of the same kind throughout, i. e. by sharing corners, which are all occupied by $(\text{OH})^-$ ions. Thus, the sum of valences directed towards the central cation is

$$6 \left(-\frac{1}{2} \right) = -3$$

and the PAULING principle prevails within each of the octahedra.

(b) *Bayerite* or α -alumina trihydrate is formed, according to FRICKE [9, 10], instead of hydrargillite, in the course of the BAYER process, under conditions appropriately altered. Bayerite is also called β -alumina-trihydrate [11]. Other ways of bayerite synthesis are also known [12, 13, 14, 56]. In certain cases, bayerite will be transformed into hydrargillite, wherefore it may be regarded as the metastable modification of hydrargillite [9, 10, 12, 14, 15, 16].

On the basis of X-ray investigations, FRICKE has distinguished the types *a*- and *b*-bayerite. The existence of a third modification, *c*-bayerite, is supposed by KRAUT et al. [17]. This assumption has, however, not been confirmed by other workers. Bayerite is only known in polycrystalline state and that made the determination of the crystal structure difficult.

Up to the present it is only the structure of *a*-bayerite which is known. Its X-ray pattern was interpreted first by MONTORO [18] and then, independently,

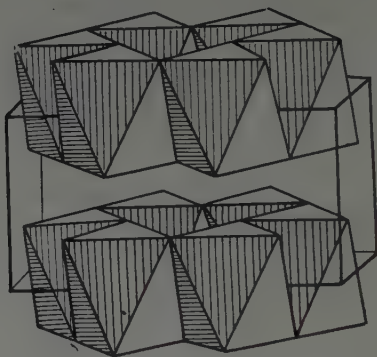


Fig. 9. Unit cell of the bayerite crystal lattice

by FUNAKI and SHIMIZU [19] on the assumption of a hexagonal unit cell. The structure was determined in 1955 by one of the authors [20], who derived the *a*-bayerite lattice from the lattice of hydrargillite on the basis of MONTORO's conception of a hexagonal cell. According to the investigations mentioned [20], *a*-bayerite is pseudo-hexagonal, just as hydrargillite and its actual lattice is monoclinic. The parameters of the unit cell are :

$a = 5,01 \text{ \AA}$	$C_{2h}^3 - C2/m$	$s_x = 2,487 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 1,97 \text{ \AA}$
$b = 8,68 \text{ \AA}$	$Z = 4$	$s_m = 2,529 \text{ g/cm}^3$	$\text{O} - \text{O} = 2,69 \text{ \AA}$
$c = 4,76 \text{ \AA}$			$\text{O} - \text{O} = 2,87 \text{ \AA}$
$\beta = 90^\circ$			

The crystal lattice of *a*-bayerite, whose unit cell is illustrated in Fig. 9, is of a layer structure similar to that of hydrargillite. The octahedral layers observed in hydrargillite also appear in *a*-bayerite, with the difference that the

alternating sequence of the ionic planes is substituted by a sequence of the AB AB AB ... type. The structure may be derived from the hydrargillite lattice by shifting the close-packed anionic planes in every second hydrargillite layer at a distance $\frac{b}{3}$ in the opposite sense in the direction of axis b . Thereupon the

cations retain their original positions. The hydrargillite layers thus follow the AB AB AB ... sequence, the identity period is halved in the direction of axis c and, disregarding the monoclinic angle β , the unit cell of bayerite is formed.

In α -bayerite the distance of the ionic planes inside the layers is 2,12 Å, i. e. the same as in hydrargillite. The layers themselves are somewhat closer spaced, because the sequence of the close-packed anionic planes is the same in each layer. Consequently, the inter-layer distance drops to 2,64 Å in α -bayerite, as opposed to 2,73 Å in hydrargillite. Therefore, the period c is somewhat smaller than half the period c of hydrargillite. The periods of the other two axes also suffer some small changes approximately identical in degree dimensions but opposite in sense. As a consequence of all the changes described, the roentgenographic density of α -bayerite is somewhat higher than that of hydrargillite.

There is, as it was made clear, an essential similarity between the crystal lattices of α -bayerite and hydrargillite. One lattice may be transformed into the other by shifting which involves relatively small energy changes. Of the two lattices that of hydrargillite is the stabler one, and thus the structure change can occur only by starting from bayerite towards hydrargillite. Presumably, on crystallization first the simple octahedral layers of hydrargillite are formed, then superposed in the same orientation, they result first in α -bayerite lattice. Under circumstances this type of bayerite lattice will continue to exist. In most cases, however, a shift will occur leading to the more stable hydrargillite lattice.

The linking and arrangement of octahedra in α -bayerite is the same as in hydrargillite. The octahedral corners are occupied in both cases by $(OH)^-$ ions. The PAULING principle is consequently satisfied also in α -bayerite for each separate octahedron.

Structure of the gels of the composition $Al(OH)_3$

On precipitating solutions of aluminium salts at low temperatures aluminium hydroxide gels will be obtained. These are generally unstable and will suffer alteration under appropriate circumstances. The gel types α , β and γ are distinguished on the basis of appearance, water content and behaviour.

(1) α -gel is the first produced by precipitation from cold solutions [15]. According to X-ray analysis it proved to be amorphous. It contains even after careful drying more or the same quantity of water than prescribed by the formula $Al(OH)_3$. It may hold adsorbed different amounts of the materials present at

precipitation and is readily stabilized by acetic exsiccation. Otherwise, the transparent vitreous α -gel may be easily transformed into β -gel. The alteration takes 6 to 48 hours, it could be accelerated by heating to 70 centigrades.

(2) β -gel is an opaque chalk-like substance, likewise amorphous when first formed. It is derived, according to FRICKE [15], from the α -gel by intermolecular ahydration, and further when the precipitation of aluminium hydroxide is performed, at room temperature, in the presence of dehydrating agents such as methanol, ethanol or acetone [21].

On careful exsiccation the water content of β -gel is smaller than that of α -gel. As a limit, water content may drop to the level prescribed by the chemical formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. In this aged state β -gel will exhibit the X-ray pattern of boehmite [16].

α -gel, freed of gaseous matter by evacuation, will lose gases in semi-saturated rock salt solution converting at the same time into β -gel. α -gel suspension e. g. will also transform into β -gel by the influence of ether, chloroform or toluene.

(3) γ -gel is formed from β -gel on further ageing, but it may be obtained also immediately from α -gel by keeping under water for 5 to 24 hours. γ -gel contains more water than β -gel [15, 21]. According to KOHLSCHÜTTER [22], it consists of bayerite seeds surrounded by "amorphous" boehmite. The bayerite grows out of the latter in fan-like patterns.

Beside external appearance and water content the gels described also differ in behaviour on treatment with cold diluted hydrochloric acid. α -gel is insoluble, β -gel yields a pure transparent sol, while from γ -gel a milky turbid suspension is obtained, due to the presence of bayerite which is insoluble in hydrochloric acid.

The atomic arrangement of the gels has been studied by GEILING and GLOCKER [16]. The X-ray diagrams of two samples of α -gel, prepared under different conditions, of a sample of boehmite and of β -gel were compared. Both kinds of gel gave well-defined X-ray interferences. It was established that α -gel would age even at room temperature. In the first step of ageing only the innermost interference line is shifted, but later the whole material is gradually transformed into β -gel. Under pressure, α -gel will likewise change into β -gel. In the course of X-ray expositions of longer duration α -gel changes perceptibly; this is what induced GEILING and GLOCKER to carry out the X-ray study of this gel at the temperature of 2 centigrades, whereby ageing was significantly reduced.

The X-ray interference lines of β -gel are identical with those of boehmite; they are, moreover, sharper than those of α -gel. Accordingly, β -gel may be considered to represent a semi-crystalline state.

It was established by GEILING and GLOCKER with the aid of FOURIER synthesis after the method of DEBYE [23] and WARREN [24] that the interatomic distances of gels and crystalline modifications are equal and, further, that the coordination types are likewise identical. Moreover, the incomplete crystallinity of the gels and especially of α -gel is indicated by the shifting of one of the

interference lines, caused by a change of intermolecular distances. On the other hand, a small-angle X-ray scattering was observed around the direct beam, attributed by WARREN [25, 26] to the incomplete filling of space by very finely distributed amorphous or crystalline matter.

The structure of the crystalline modifications of AlOOH

A type of alumina hydrates of smaller water-content is AlOOH , described by the oxide formula $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. It is also known under the name aluminium metahydroxide. It has two crystalline modifications, namely boehmite and diaspore.

(1) *Boehmite* $\text{AlO}(\text{OH})$ also occurs as a bauxite mineral, but it can be synthetically produced as well, as the first product of ageing of amorphous aluminium hydroxide. It is formed from the latter even at room temperature, but the process may be accelerated by a raise of temperature. The most perfectly crystallized and physically uniform boehmite preparates are obtained by heating amorphous aluminium hydroxide and, further, by the treatment of hydrargillite and bayerite in an autoclave with superheated water vapour [4, 15, 27, 28]. Moreover, boehmite can be produced in direct way by precipitation.

Attempts to determine the crystal structure of boehmite failed for a long time, as no natural or artificial single crystal of adequate size was available. Good crystallized boehmite was found in the Ural Mountains, as reported by BOHNSTEDT [29]. The rhombic symmetry of the boehmite crystal was established by ACHENBACH [30] and GOLDSTAUB [31] by X-ray studies. This statement was confirmed by DANA [32] who found rhombic boehmite lamella in the course of his microscopic investigations on French bauxites.

The structure of boehmite was determined in 1946 by REICHERTZ and YOST [28] by the powder method. The work was based upon the structure of isomorphous lepidocrocite, FeOOH [33]. In determining the ionic coordinates the PAULING principle of valence neutralization in ionic crystals was applied. According to the quoted authors, the structural parameters of boehmite without the ionic coordinates are as follows:

$a = 2,859 \text{ \AA}$	$D_{2h}^{17} - \text{Cmcm}$	$s_x = 3,063 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} = \text{O} - 1,88 \text{ \AA}$
$b = 12,24 \text{ \AA}$	$Z = 4$	$s_m = 2,977 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 2,51 \text{ \AA}$
$c = 3,691 \text{ \AA}$			$\text{O} - \text{O} = 2,47 \text{ \AA}$
			$\text{O} - \text{O} = 2,95 \text{ \AA}$

The unit cell constructed on the basis of these data is seen in Fig. 10. It can be seen that in the boehmite lattice the Al cations are situated, just like Fe in lepidocrocite, at the centers of distorted oxygen octahedra, which form

double layers parallel to the plane (010). Two neighbouring octahedral layers of the boehmite lattice are seen in Fig. 11. As shown by the manner of linkage of the octahedra, in the boehmite layers the anions are of a somewhat distorted cubic close-packed arrangement. The close-packed anionic planes are not parallel with

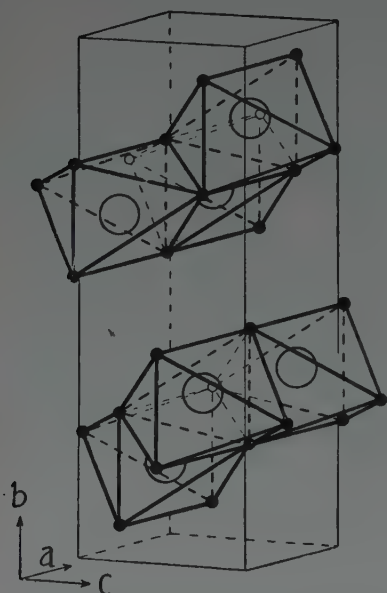


Fig. 10. Unit cell of the boehmite crystal lattice

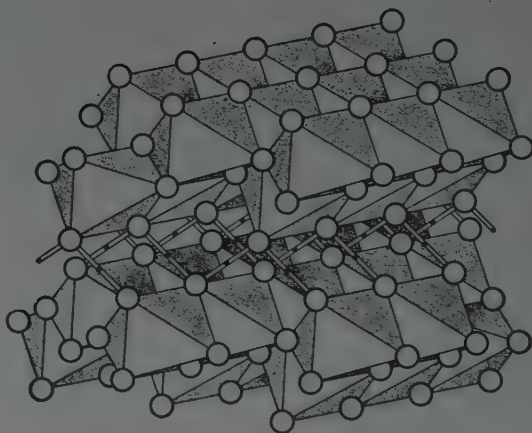


Fig. 11. A pair of wide-spread octahedral layers of the boehmite crystal lattice

the octahedral layers but assume a slant position to the plane (010) and break off at the boundary of the double layer.

On the basis of environmental differences, two kinds of anions can be distinguished in the octahedral layers of boehmite. One type occurs within the layers and belongs to four different octahedra. Such anions are found at four of the corners of each octahedron of the double layer. The other corners lie on the surface of the double layer, carrying the second kind of anions which belong to no more than two octahedra. Considering the chemical composition it may be assumed that part of the anions of the boehmite lattice is O^{-2} , while another part is $(OH)^{-}$ which agrees with the PAULING principle for each octahedron.

The existence of two kinds of anions in the boehmite lattice could be expressed also in the chemical formula $AlO(OH)$. In this meaning we can also speak of an aluminium oxide-hydrate.

In the boehmite lattice the neighbouring layers are joined to the lateral $(OH)^{-}$ ions through hydrogen bonds. This is meant as follows: the oxygen of each $(OH)^{-}$ ion of one layer surface is joined in a hydrogen bond to two oxy-

gens of the $(\text{OH})^-$ ions of the neighbouring layer surface in the manner —OHOHO—. This bond has an ionic distance of 2.47 \AA , and is indicated in Fig. 11 by double dash lines with dots at the middle. Another way of demonstrating the structure is shown in Fig. 12 where the ions are represented by spheres and the plane of projection is at a right angle to the layer. The place of the hydrogen bond is indicated here by black circles drawn between the oxygen spheres.

The inter-layer hydrogen bond is rather weak. Therefore, the boehmite crystal exhibits an excellent cleavage parallel to the layers, i. e. according to the face (010), as was also proved by microscopic observations. The loose linkage of

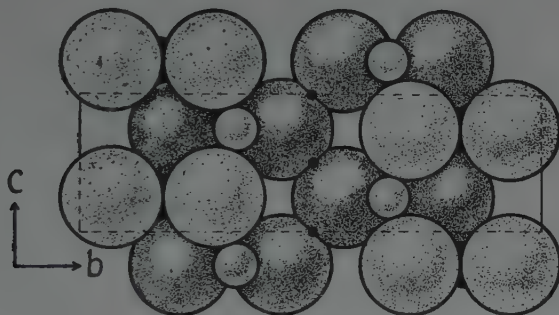


Fig. 12. Projection of the boehmite unit cell upon a plane perpendicular to the layers, as illustrated by an arrangement of spheres

boehmite layers may also cause a certain amount of lattice distortion in the sense of the axis b , causing the X-ray interference lines to broaden to an extent varying from sample and even from line to line, independent of grain size.

(2) *Diaspore*, AlOOH occurs as a mineral but it may be produced artificially as well. It can be synthesized from boehmite under hydrothermal circumstances [4]. As a mineral diaspore, it is likewise found at localities where the possibility of hydrothermal conditions, acting upon boehmite, is given [7].

The structure was determined in 1932 by DEFLANDRE [35] and then independently by TAKANÉ [36]. The structure given by these authors was later improved by EWING [37] and HOPPE [38]. EWING's work was chiefly concerned with the application of the PAULING principle. The data of the rhombic unit cell are :

$a = 4.40 \text{ \AA}$	$\text{D}_{2h}^{16} - \text{Pbnm}$	$s_x = 3.37 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 1.83 \text{ \AA}$
$b = 9.39 \text{ \AA}$	$Z = 4$	$s_m = 3.40 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 2.01 \text{ \AA}$
$c = 2.84 \text{ \AA}$			$\text{O} - \text{O} = 2.50 \text{ \AA}$
			$\text{O} - \text{O} = 2.85 \text{ \AA}$

The minimum distance of $\text{O}-\text{O}$ of the neighbouring octahedra is 2.71 \AA .

By using the atomic coordinates given by EWING the unit cell of Fig. 13 is obtained, showing that the Al ions likewise occupy the centers of distorted oxygen octahedra. The spatial arrangement of the octahedra is seen in Fig. 14, which consists of the succession of a number of unit cells. Parallel to the axis $[001]$ there are "laths" consisting of a double chain of octahedra. The octahedra

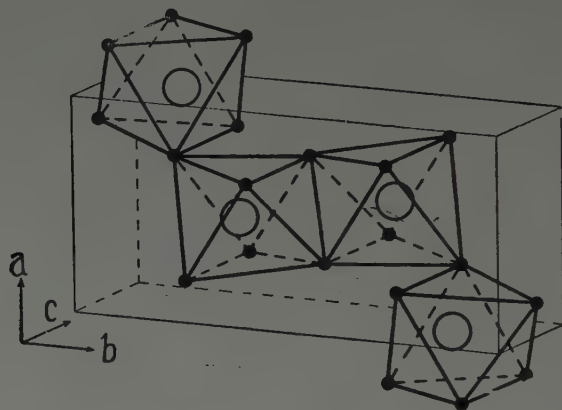


Fig. 13. Unit cell of the diasporite crystal lattice

forming the "laths" are joined by sharing edges, whereas those of the neighbouring laths are joined by sharing corners.

The mode of linkage and arrangement of the octahedra, as seen in Fig. 14, shows that the anionic frame of the diasporite lattice, is an uninterrupted hexagonal close-packed one, whose close-packed ionic planes lie parallel to the face (100) . Half of the internal cavities of the octahedra are filled by Al cations in a way that, between two neighbouring close-packed anionic planes, pairs of octahedral chains forming laths parallel to axis c are alternately full and void of Al cations, respectively. The laths lying one above the other are likewise arranged so that empty and full ones alternate. The Al cations located in the anionic cavities are somewhat displaced in the direction of axis b , whereby the distance of the Al ions occupying neighbouring positions in the octahedral laths is increased in the same direction.

Considering only the octahedra carrying Al cations in the described anionic arrangement, it is obvious that every corner of such octahedra belongs also to two octahedra at a time. Thus, all the octahedral corners are equivalent and must consequently carry identical anions. If the presence of $(\text{OH})^-$ ions, as prescribed by the formula, is sustained, the ionic arrangement will be realized in the following way: all octahedral corners are equally occupied by O^{2-} ions, but the oxygens are joined in hydrogen bonds, as represented by the double lines of Fig. 14. In other words, each of the octahedral corners obtains in the average the anion of $(\text{OH}_{\frac{1}{2}})^{-\frac{3}{2}}$, whereby the PAULING principle is satisfied for each octahedron.

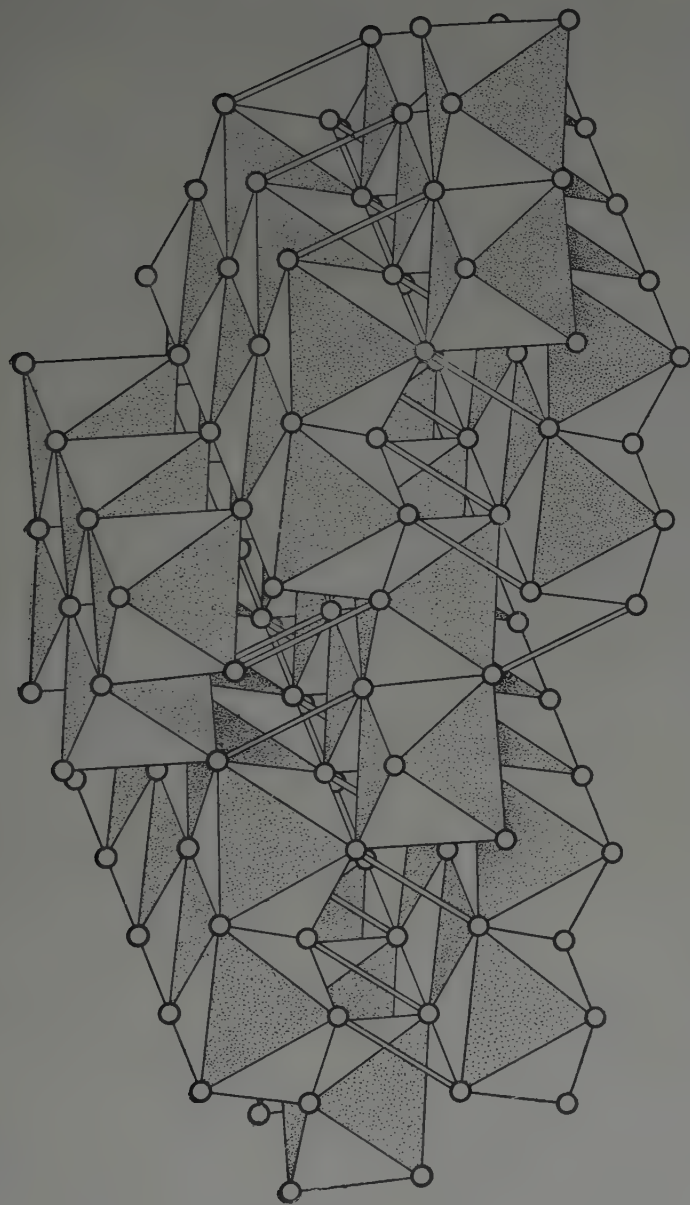


Fig. 14. Linkage of octahedra in the uninterrupted three-dimensional diaspore crystal lattice. Octahedral laths parallel to the direction (001)

As described above, the crystalline modifications of the alumina hydrate $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ are characterized by two different kinds of anionic frame. In boehmite a cubic close-packing is realized within the layers, contrary to the three-dimensional hexagonal close-packed arrangement in the whole lattice of diaspor. The statement made in the introduction that the stability as well as the manner and direction of alteration of the ionic lattice will be chiefly determined by the anionic frame is in this case proved in a striking manner. On thermal treatment natural and artificial boehmite will lose its water content at a temperature, depending on the origin of the material, of 350—550 centigrades [1] whereas diaspor loses its water between 450 and 560 centigrades, with no essential change in the anionic frame. The above temperatures are consequently sufficient to drive out water from both crystal lattices, but insufficient in themselves to effect a rearrangement of the anionic frame. Thus, a new crystal lattice is built upon the old anionic frame. Boehmite, when losing water, will therefore change into face-centered cubic $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, while diaspor will be converted into rhombohedral $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. In the latter case the affection suffered by the anionic frame is especially small. This point will be further dealt with after the treatment of the crystal lattice of corundum.

If heat treatment is performed under hydrothermal conditions, as done by LAUBENGAYER [4], the water loss of the crystalline modification of AlOOH can be avoided and the boehmite lattice can be transformed into diaspor at temperatures as low as 300 centigrades. Diaspor, on the other hand, cannot be altered under such circumstances but into corundum, even by raising the temperature. In other words, if it is possible at all to alter the close-packed anionic frame by heat treatment, the change will invariably be directed towards the more stable frame, however, with Al cations this is the hexagonal close-packed one.

The structure of the crystalline modifications of Al_2O_3

The anhydrous alumina is known to appear in two different crystalline modifications, namely the stable corundum, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, and the metastable one, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

(1) *Corundum*, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ is known to occur as a mineral. It can also be prepared artificially from aluminium hydroxides. An approximate determination of the structure was first carried out by W. H. and W. L. BRAGG [39] in 1915. The definite structure was established in 1925 by PAULING and HENDRICKS [40]. The data of the rhombohedral corundum are :

$a = 5,12 \text{ \AA}$	$D_{3d}^6 - R3c$	$s_x = 3,96 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 1,89 \text{ \AA}$
$\alpha = 55^\circ 17'$	$Z = 2$	$s_m = 3,99 \text{ g/cm}^3$	$\text{Al} - \text{O} = 1,93 \text{ \AA}$
			$\text{Al} - \text{Al} = 2,20 \text{ \AA}$
			$\text{O} - \text{O} = 2,49 \text{ \AA}$
			$\text{O} - \text{O} = 3,02 \text{ \AA}$

The unit cell of the corundum lattice is shown in Fig. 15a and b. The figure differs from the one common in literature in that its origin of coordinates is translated by $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Thus, the atomic positions correspond to those given by the "Internationale Tabellen". From this unit cell the three-dimensional lattice

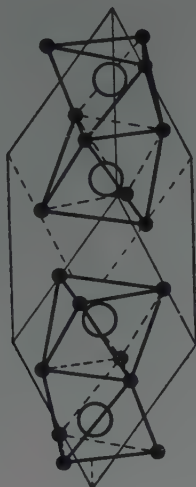


Fig. 15. Unit cell of the corundum crystal lattice

is easily constructed, as illustrated in Fig. 16a and b. In Fig. 16a the anions are represented by small black dots, the cations by larger dotted circles. Every octahedron is presented independent of its cation content. The empty octahedra are indicated by dotted shading. In Fig. 16b the meaning of the circles and dots were interchanged and only the octahedra carrying cations were drawn. For the sake of a clearer view, the octahedra covered by other ones were left off. From the two drawings it is evident that the anions form an uninterrupted, somewhat distorted hexagonal close-packed frame, just as in diaspore. The Al cations likewise occupy the octahedric cavities, but in the case of corundum two thirds of them are filled, so that every third of the face-joined octahedra, ranging perpendicularly to the close-packed anionic planes, is empty. In two neighbouring Al-filled octahedra the cations are somewhat shifted apart in the direction $[111]$ of the rhombohedral unit cell, so as to increase the inter-cationic distance. The neighbouring couples of the face-linked octahedra are joined to each other by sharing edges, with an additional shifting relative to each other in the direction $[111]$. This gives the octahedral arrangement shown in Fig. 16b.

The spatial octahedral network of the corundum lattice may be visualized in a greatly simplified form by looking at it in a direction perpendicular to the direction $[111]$ i. e. as an octahedral network parallel to the close-packed anionic planes. In this case the octahedra of the anionic frame are occupied by Al ions, according to the network of Fig. 8. It will be remarked that the corundum lattice:

consists, apart from some small distortions, of the successive two-dimensional octahedral networks analogous to the octahedral layers of hydrargillite (Fig. 8), with the difference that the corners of the octahedra carry O^{-2} instead of $(OH)^{-}$.

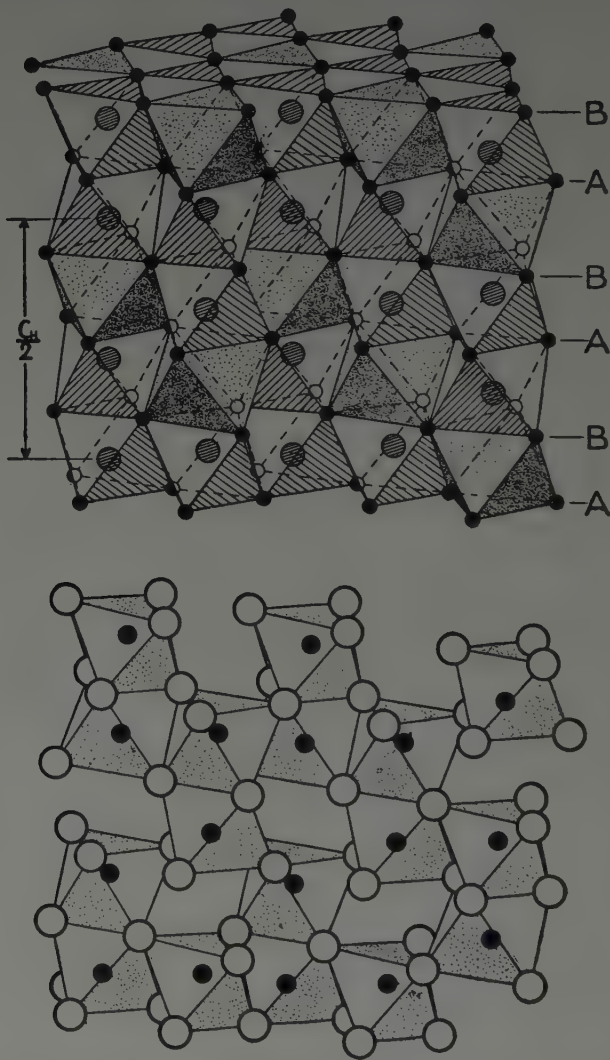


Fig. 16. An extensive octahedral framework of corundum crystal lattice; *a*) every octahedron is drawn, disregarding cation content, *b*) only octahedra filled with cations are drawn; octahedra in the rear are left off

As the joining of the octahedral networks takes place by octahedral faces and edges, there can be here no question of octahedral layers, but rather of a three-dimensional octahedral network parallel to the hexagonal close-packed anionic planes.

The distribution of Al cations in the successive parallel two dimensional octahedral networks is the same throughout the entire anionic frame of corundum, but the neighbouring networks are translated relative to each other in the direction [1100] of the hexagonal anionic frame, the translation distance amounting to one octahedral edge. This cationic arrangement leads to the three dimensional octahedral network of anions presented in Fig. 16.

From the described cationic arrangement it follows that the unit translation in the direction perpendicular to the hexagonal close-packed anionic planes — which direction coincides with the main axis of the rhombohedral cell or with the axis c of the corresponding hexagonal cell — will be six times the distance of two anionic planes. The cationic arrangement of the two-dimensional octahedral network mentioned returns into identical position after a triplet of translations in the direction perpendicular to the network. However, in this case the Al ions will occur between pairs of planes of the sequence B—A instead of such of the sequence A—B. Therefore, to obtain an identical cationic arrangement between an identical pair of planes A—B, the translation triplet must be applied twice. This is why the unit translation parallel to the axis c is six times the distance of two anionic planes.

In the corundum lattice the ionic arrangement is identical around each octahedral corner. Consequently, each of the corners belongs to four different octahedra. As the corners are occupied by O^{2-} ions, the PAULING principle prevails for the described ionic arrangement within each octahedron.

(2) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is the other crystalline form of anhydrous alumina. A number of different notions concerning its structure are met with in literature. According to one of them there are several crystalline modifications of this anhydrous compound. These modifications were summarized in 1950 by STUMPF [41]. According to another assumption exposed by ERVIN [42], these modifications represent different cationic arrangements within one and the same spinel-type anionic lattice. It is not completely cleared yet, which of the above opinions is right, or what the difference between them amounts to ; neither is the solution of the problem an easy one. The authors of this paper with their lattice-geometrical considerations likewise attempt to find a solution of the problem. This is why the chief steps leading to our present-day knowledge on the structure of this crystalline form will be given in a more detailed treatment. In our work we designate by $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ all the anhydrous alumina differing from corundum.

The determination of the structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is met with difficulty, because it is known only in microcrystalline form. The grain size is mostly so small that it causes an intense line broadening so that the weaker interferences vanish in the ground blackening. The line broadening is in most cases increased by lattice distortions as well. It is therefore difficult to tell whether the intensity variation and the complete absence of certain reflections, respectively, is due to

the small grain size and to lattice distortions, or to the differences in internal structural features.

The nearest approach to an understanding of the structure was made in 1935 by VERWEY [43], who made use of the results of several other workers. His work was based among others upon a paper by THEWLIS [44] who had studied the structure of ferromagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. THEWLIS established the identity of the powder diagrams of the latter and of Fe_2O_4 , and concluded therefrom that ferromagnetic $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ has a spinel structure.

The unit cell of spinel consists of 8 molecules of MgAl_2O_4 , containing in total 32 anions and 24 cations. This arrangement cannot be realized by Fe_2O_3 molecules, whose number is an integer. THEWLIS therefore when conceiving the unit cell of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kept the number of cations unchanged and raised the number of anions from 32 to 36 so as to make the number of molecules an integer. Thus, an excess of 4 oxygens was introduced into the cell.

RINNE [45] stated as early as in 1928, that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is isomorphous with spinel, MgAl_2O_4 , as it was also established indirectly by THEWLIS. The latter concluded therefrom that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ should also crystallize in the spinel lattice in the ionic arrangement established for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

The unit translation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was determined in 1932 by BURGERS [46], BARLETT [47] and others to be 7,90 Å. This value has been considered correct up to this day. It was pointed out by VERWEY that considered the given lattice constant and accepting the opinion of THEWLIS, who assumed the unit cell of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ to have 12 molecules, the density of it should be 4,1 g/cm³. However, this density exceeds that of corundum, which amounts to 3,99. Now, it is extremely improbable that the more stable modification should have the smaller density. At the same time VERWEY suggested that the same line of thought must be applied also for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, and concluded that the structure given by THEWLIS for $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is similarly erroneous.

The density of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was determined in 1932 by the careful measurements of BILTZ [48]. He found it to be 3,42 g/cm³, but then he himself considered this value to be too small, as the external appearance of the sample suggested a very loose texture and the possibility of the sample containing small traces of air. This assumption was corroborated soon after.

BARLETT [47] obtained in 1932 octahedric crystal grains of Al_2O_3 from an alumina melt in the presence of some per cents of Li_2O . He designated the modification by $\zeta\text{-Al}_2\text{O}_3$. The X-ray pattern of this substance was found to be identical with that of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, and its density was determined by BARLETT to 3,62.

In the same year in the course of the investigations on mix-crystals of MgAl_2O_4 und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, BELJANKIN [49] found this density to be 3,647.

Another serious objection to the assumption of THEWLIS is the fact that the excess oxygens introduced into the spinel lattice would yield O—O distances of 2,14 Å, which is hardly conceivable.

As the spinel structure of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ was doubtlessly established by the described features, and, on the other side, the structure of oxides was determined in essence by the anionic arrangement, VERWEY concluded, contrary to THEWLIS, that instead of the number of cations it was the number of the anions which was to be fixed, namely in 32. Consequently, the 24 cationic positions of the spinel lattice are occupied by $21\frac{1}{3}$ aluminium ions, as prescribed by the chemical formula. To sustain the average cubic symmetry of the lattice, the $2\frac{2}{3}$ empty positions must be distributed statistically all over the lattice. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ should thus crystallize in a defective spinel lattice. The density calculated from the data of the unit cell thus deduced is 3,62, in good accordance with the experimental data and confirming the unit cell assumed by VERWEY.

Almost simultaneously with the considerations of VERWEY, KORDES [50] produced $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ with Li_2O -content according to the method of BARLETT. The density determined by him was similarly 3,612. Concerning the structure, his opinion agreed with that of VERWEY.

To determine whether the empty cationic positions lie within octahedra or tetrahedra, VERWEY compared the X-ray patterns of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ with those of Fe_3O_4 . The sole difference observed consisted in the presence of the reflexion (111) in the Fe_3O_4 diagram, while it was absent from the $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ pattern. The oxygens of Fe_3O_4 occupy the positions of the coordinates $(\frac{5}{8}, \frac{5}{8}, \frac{5}{8})$ and consequently the structure amplitude of the reflection (111) is given by

$$F(111) = 8 \cdot \text{Fe}_A - 5,66 \cdot \text{Fe}_B, \quad (3)$$

A designating the cations of the octahedric positions and B those of the tetrahedric ones. It is therefore evident that the reflection (111) will only vanish if the $2\frac{2}{3}$ Fe cations in question are lacking statistically from octahedral positions. An identical phenomenon is observed when comparing the X-ray patterns of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and MgAl_2O_4 , because the atomic scattering factors of Al and Mg are nearly identical. The absence of the reflection (111) of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ similarly indicates that the $2\frac{2}{3}$ Al ions are missing from the octahedral positions.

The symmetry of the spinel lattice belongs to the spacegroup $O_h^7 - \text{Fd}3\text{m}$, wherein the octahedral cavities occupy two sixteenfold positions, whereas the tetrahedric ones, twice that in number, occupy two eightfold and one 48-fold positions. Because of symmetry requirements the cations must occupy such positions as are completely filled by them. Consequently, the 16 Al ions of the spinel lattice occur at one of the sixteenfold positions, while the 8 Mg ions are found in one of the eightfold ones. The other octahedral and tetrahedral cavities remain empty. This cationic arrangement is in accordance with the PAULING principle. In the case of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ the cations will occur in the same positions.

The spatial arrangement of the cation-filled octahedra of the spinel lattice is seen in Fig. 17. For clearness sake, all the tetrahedra excepting two are left off.

The cation-filled octahedra of the spinel lattice are arranged in chains parallel to the face diameter of the unit cell. In the cubic close-packed anionic frame these chains may be selected by dividing the octahedra situated at the same height above the face (100) into chains parallel to the diameter of the cube face and by filling the octahedra of every second chain with Al ions. These parallel octahedral chains of the same height form an octahedral network. The chains of the octahedral network lying immediately one above the other are at right angles. The chains of every second octahedral network are parallel but translated relative to each other by the length of an octahedron edge.

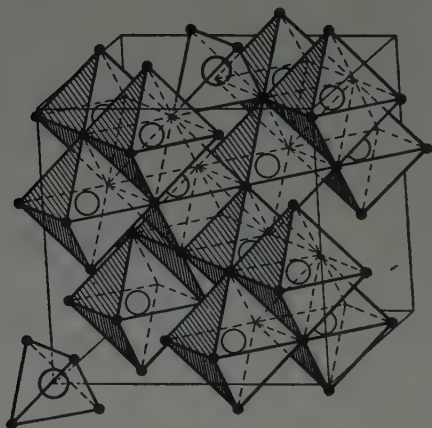


Fig. 17. Unit cell of the spinel crystal lattice. Every cation-filled octahedron is drawn, with two tetrahedra added

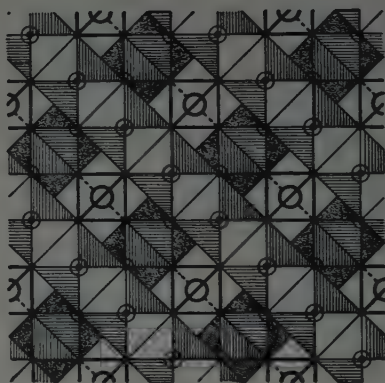


Fig. 18. Projection of two neighbouring Al filled octahedral frameworks and interbedded tetrahedra of the spinel lattice upon a plane parallel to the octahedral frameworks

The relative position of two neighbouring octahedral nets is seen in Fig. 18, in a projection on a plane parallel to the network. Two of the faces of the upper octahedra are lined, while four faces of the lower ones are lined as well as dotted.

The Mg ions, i. e. the tetrahedral cations occur at the symmetry plane of two neighbouring nets, or, according to Fig. 18, in the empty space between the octahedral chains of the two nets, in the tetrahedron formed by anion pairs, one of each net. As such cationic positions exist between each of the octahedral network pairs, it can be stated that each tetrahedron corresponds to two octahedra, as is expected on the basis of the symmetry positions filled and the most even distribution of the arrangement.

The octahedric positions of the spinel lattice are filled by trivalent cations, the tetrahedric by bivalent ones. However, as it is known to-day, cationic distributions differing from the above one are also realized by spinels of different composition. In the spinel lattices of Fe_3O_4 and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ both kinds of positions are filled only by Fe and Al ions, respectively. But, while there are bivalent and

trivalent Fe ions in the former, the latter in both positions does not contain but Al ions, with only trivalent valence. Not all of the positions are, however, filled by γ - Al_2O_3 , as prescribed by the cation-anion ratio of the formula. While γ - Al_2O_3 may be considered to represent a defective lattice, that of Fe_3O_4 is an inverse one, having Fe^{+2} and Fe^{+3} ions of equal number distributed statistically in the octahedral cavities, and Fe^{+3} ions in all of the tetrahedral ones.

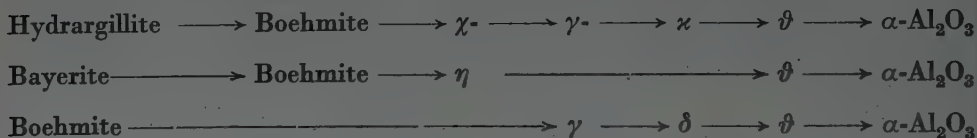
In the course of the electrolytic oxidation of aluminium another modification of different X-ray pattern was found by VERWEY [43] in 1935, which he called γ' - Al_2O_3 . On heat treatment at 900 centigrades this modification transformed into γ - Al_2O_3 . VERWEY succeeded in indexing the X-ray powder diagram of this material with a cubic unit cell of $a = 3.95 \text{ \AA}$ unit translation. In this cell there are, corresponding to the chemical composition, 4 O^{-2} and $2\frac{2}{3}$ Al^{+3} ions. By comparing measured and calculated intensities he further established that the oxygen ions form a cubic close-packed lattice, while the Al ions occupy tetrahedral and octahedral cavities of this close-packed anionic frame. The cationic arrangement involves the statistical distribution of Al ions among all the octahedral as well as tetrahedral positions, with 70 per cent of the cations in octahedral and 30 per cent in tetrahedral cavities.

The structure described is, consequently, different from the presumable structure of γ - Al_2O_3 , as in the latter one of the symmetry positions, i. e. one of the eightfold ones, is entirely filled by cations, whereas the rest of the cations is statistically distributed among the sixteen octahedral cavities, belonging to one of the sixteenfold symmetry positions. The difference was interpreted by VERWEY who assumed a complete disorder of the Al ions, as against a partial disorder of the cations in the γ - Al_2O_3 lattice. VERWEY expressed this by stating that in γ' - Al_2O_3 lattice the Al ions are in an amorphous state. Considering the change of γ' - Al_2O_3 into γ - Al_2O_3 on heating to 900 centigrades, the former one may be considered as a transition from amorphous alumina to γ - Al_2O_3 . This statement is apparently corroborated by the increase of the dimensions of the unit cell on phase transition.

Because of its practical importance, alumina has occupied a number of scientists for the past 10 to 15 years. Alumina samples were especially prepared to serve as catalyst carriers by dehydrating different sorts of aluminium hydroxydes. According to observations, aluminium hydroxyde samples of different origin, previous history and constitution will yield γ - Al_2O_3 samples at different temperatures of dehydration, differing in the number and intensity of X-ray interference lines. The samples of different X-ray pattern also differ in the temperature of the conversion into α - Al_2O_3 . The temperature interval involved commences at 950 centigrades and extends sometimes even above 1200 centigrades.

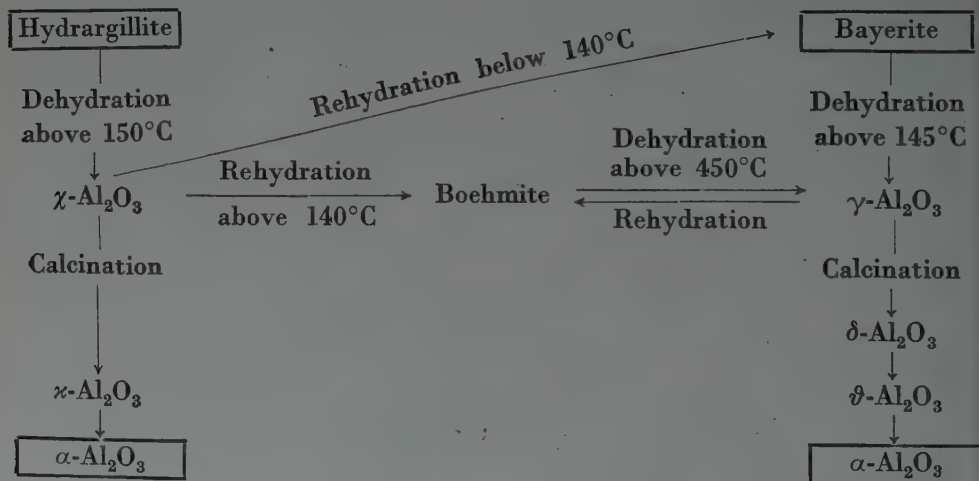
In the course of his dehydration studies, FRARY [51] distinguished in addition to α - Al_2O_3 four other kinds of Al_2O_3 yielding as many different X-ray diagrams. He designated them arbitrarily by γ -, δ -, κ -, and ϑ - Al_2O_3 . Two further

forms were demonstrated in 1950 by STUMPF and his collaborators [41], with the similarly arbitrary designations η - and χ - Al_2O_3 . According to the workers last named, artificial hydrargillite produced by the BAYER process, bayerite and boehmite processed by direct precipitation will alter on thermal dehydration into different modifications of Al_2O_3 , which will change finally into corundum according to the following scheme :



The series composed by STUMPF was completed by THIBON, CHARRIER and TERTIAN [52] in 1951 by a seventh member, designated κ' - Al_2O_3 .

DAY and HILL [53] found on dehydrating hydrargillite and bayerite the same intermediate modifications as had STUMPF. On the other hand, they established a completely different dehydration process, as illustrated by the following scheme :



Another scheme of thermal decomposition differing from that of STUMPF, was established in 1953 by BROWN, CLARK and ELLIOT [54]. The results of their observations were summarized in the following scheme :



In their opinion, no definite difference between the X-ray patterns of the γ - and η -modifications can be found. Because of this, the latter is referred to the γ - Al_2O_3 type. They suppose the seventh modification of THIBON to be a mixture of χ - and γ -modifications. They have besides adopted the view that it is impossible as yet to give any accurate physical interpretation to the modifications listed by STUMPF. As there can be, furthermore, no question of well-defined modifications, neither of sharp transitions between the same, the authors named suggest an explanation of this state of facts by a gradual structural rearrangement of Al^{+3} and O^{-2} ions. They regard the modification ϑ as the best ordered arrangement, occurring immediately before the appearance of α - Al_2O_3 whose structure has not, however, been determined up to now.

In the latest years several other papers dealing with the behaviour on heating of hydrargillite and bayerite have appeared [1, 55], which treated mostly the first phase of the dehydration process. Though presenting new information on the mode of decomposition, these papers do not mention any further modifications.

In the light of the described experimental data, the problem of the structure, apparently solved, has to some extent arisen anew. The notations listed above are distinctive rather than interpretative, so that an explanation, based on structural considerations of the individual X-ray diagrams of differing line abundance, appears to be lacking.

The different modifications summarized by STUMPF were subjected to criticism in 1952 by ERVIN [42]. He pointed out the marked similarity of the six X-ray diagrams presented by STUMPF and stated that the difference consists chiefly in the varying abundance of lines. Characteristic of these diagrams is a very intense common interference line corresponding to the spacing $d = 1,40 \text{ \AA}$ ($\sin^2 \vartheta_{\text{Cu}} = 0,3060$). This reflection belongs to the plane (440) of the spinel lattice. From Fig. 19a it is evident that the plane concerned bears all the oxygen ions as well as all aluminium ions, without regard to their tetrahedral or octahedral position. Consequently, the corresponding reflection of the spinel lattice is of invariably great intensity, and it does not weaken as long as the cations are distributed in octahedral and tetrahedral positions of the spinel lattice.

Another high-intensity reflection is that of the plane (400) of the spinel lattice. Each of the six diagrams exhibits this line as well, with variable but, except one diagram, rather great intensity. This is readily understood when considering, according to Fig. 19b, that this plane passes through every anionic as well as octahedral cationic position, avoiding, however, the tetrahedral cationic positions. Because of this, the intensity of this line will change according to the distribution between tetrahedral and octahedral positions of the cations. This effect is even more pronounced in the intensity variation of weaker reflections.

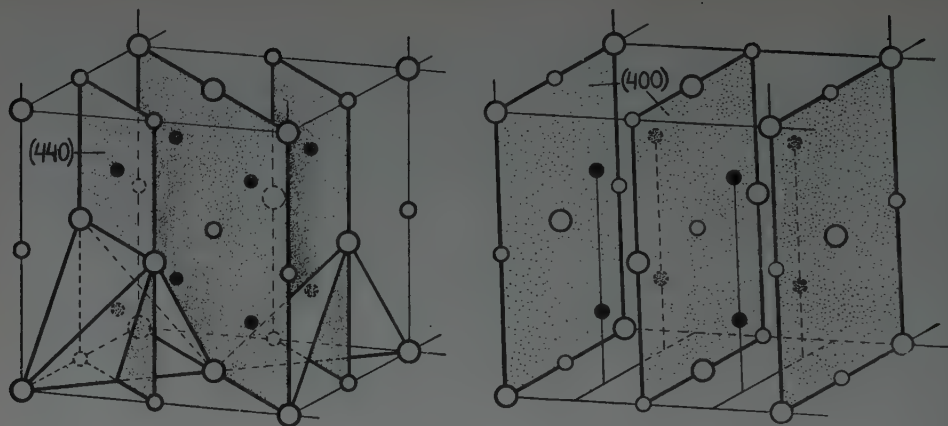


Fig. 19. Relative position of lattice planes (440) and (400) and the ions in the spinel crystal lattice: *a*) Lattice plane (440) passes through the center of every anion and cation, *b*) Lattice plane (400) passes through the center of every anion and of cations occupying octahedral positions

ERVIN takes it for granted, on the hand of no more than the two reflections mentioned that there is a cubic close-packed arrangement of oxygen ions and that the cations are distributed between octahedral and tetrahedral positions in all of the six modifications mentioned by STUMPF. Moreover, some octahedral and tetrahedral positions, unfilled in the spinel lattice, surely must also be taken into consideration, as they result in a certain degree of change in the symmetry as well as in the X-ray diagram of the lattice.

The varying proportion of octahedral and tetrahedral cations in samples of different origin and heat treatment history is, in the opinion of ERVIN, easily conceivable, especially when considering that the cubic close-packed anionic frame is formed immediately after the dehydration of boehmite in contrast to the rearrangement of the Al ions by diffusion, which proceeds at a low rate. Therefore, in the beginning cationic arrangement in a state of greater disorder will be found altering with time into more ordered modifications, the process being influenced by the temperature and duration of the heat treatment.

As it will be observed, the studies of ERVIN are essentially reproducing the considerations of VERWEY, who interpreted even the transition γ' - Al_2O_3 to γ - Al_2O_3 by rearrangement of the cations from a disordered into a more ordered state within the cubic close-packed anionic framework. Apparently, there are several possible types of partially disordered cationic arrangements, resulting in differences of line intensity and possibly permitting smaller changes of lattice dimensions.

In considering the X-ray interference lines, one must not forget the effects of grain size. The grain size of the low-temperature samples is sometimes as small as 30 to 25 Å, so that the weaker interferences go lost in the ground blackening.

On increasing temperature the grains grow larger, wherefore the lines become sharper and the weaker interferences are successively raised out of the background.

A result analogous with that of ERVIN was reached by TERTIAN [55] as early as in 1950. The latter heated a hydrargillite single crystal and thereby obtained a polycrystalline product which had the shape and dimensions of the original crystal and consisted of parallel-oriented γ - Al_2O_3 crystals. The X-ray diagram of the product was consequently also that of a single crystal. The heat treatment was carried out between 600 and 1100 centigrades. TERTIAN established, on the basis of a LAUE diagram, a hexagonal cell for the highest-temperature sample, with the unit translations

$$\begin{aligned} a &= 8,40 \text{ \AA} \\ c &= 13,65 \text{ \AA} . \end{aligned}$$

This unit cell contains 18 molecules and the roentgenographic density computed therefrom is 3,66. TERTIAN further stated that the grains of the polycrystalline material obtained by heat treatment were oriented in accordance with that of the hydrargillite single crystal, in the sense that the orientation of the close-packed anionic planes were left unchanged by dehydration. The anionic planes assumed thereby a cubic close-packed order. On raising the temperature it was only the arrangement of aluminium ions which changed. The highest temperature sample, designated by other authors by δ - Al_2O_3 , had, according to TERTIAN, the same cationic arrangement as the corundum lattice, bedded, however, into a cubic close-packed anionic frame instead of a hexagonal one.

This result is in complete agreement with the ideas of ERVIN as proved by the fact that the unit cell established by TERTIAN is essentially the hexagonal unit cell that may be placed in the spinel lattice and which is derived from the latter by the axis transformation

$$\begin{aligned} a_H &= \frac{3}{4} \sqrt{2} \cdot c_C = 8,38 \text{ \AA} \quad (a_C = 7,9 \text{ \AA}) \\ c_H &= \sqrt{3} \cdot c_C = 13,68 \text{ \AA} . \end{aligned} \tag{4}$$

Consequently, the experiments of TERTIAN have proved that the cubic close-packed anionic frame is preserved even in the highest temperature modification of γ - Al_2O_3 , and that it must therefore also exist in the lower temperature modifications described by STUMPF. Thus, the structural discrepancy of the differently designated modifications can be explained only by assuming a gradual change in the cationic arrangement. The state of the cationic arrangement of the sample can be determined by comparing the measured with the calculated intensities.

The above considerations may impart a definite direction to the further research on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

In our pursuit of the solution of the presented problems we are entirely aware of the fact that the observable intensity of the X-ray reflexions, deriving from the structure, are influenced by the fine grain size of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, while the estimated intensity ratios of the lines are also depending on lattice distortions. It is at present well-nigh impossible to shape the latter effect into numeric calculations.

On the other hand, it is encouraging to observe that the X-ray patterns of the different samples of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ are reproduced to a relatively reliable extent by different workers, though lines of medium intensity differing from all the hitherto observed ones will sometimes appear. This means that it may probably matter only of a small number of distinguishable states of cationic disorder.

The thermal dehydration of crystalline $\text{Al}(\text{OH})_3$

In both the hydrargillite and bayerite lattices the uninterrupted octahedral framework is restricted to the layers formed by pairs of close-packed anionic planes. The essential difference between the two types of layer consists after all in the sequence of the anionic planes. In both lattices the distance of two neighbouring layers exceeds that prescribed by the principle of close-packing. Thus, neither a hexagonal, nor a cubic close-packed arrangement of the anions is developed. The structure itself does not therefore reveal the factors that determine the packing of the anionic frame formed on dehydration.

It is already known to-day that the differential thermo-analytical (DTA) graphs of the dehydration of both hydrargillite and bayerite exhibit either one or three endothermic peaks, depending on the origin of the material. In case of only one peak, the first and third ones will be lacking, whilst the second one will appear at the same temperature of increased surface. In the diagrams characterized by three peaks the surface ratio of the first and second peak may substantially vary from sample to sample, depending also on the origin of the samples. This is evident from Fig. 20 and 21, showing a comparison of diagrams of an artificial hydrargillite sample from Magyaróvár and two natural ones from Fenyőfő and Istria with diagrams of the bayerite samples prepared by the authors by different processes.* The interdependence of the first and third peak is evident, by the quite simultaneous appearing and vanishing of them, it is further proved by the linear relation of their areas. Moreover, on thermogravimetric analysis (TGA) the weight decrease at the lower peak was invariably found to be about twice that observed at the high temperature peak. When interrupting, after the regist-

* Thanks are due to B. KLIBURSZKY who executed the registration of the DTA graphs.

ration of the first peak, the thermal treatment of hydrargillite or bayerite samples, which usually yielded three peaks, the X-ray diagram of the resulting material gave the lines of boehmite as well as those of the original sample. The intensity of the boehmite lines is proportional to the area of the first endothermic peak, from which it follows that the first peak corresponds with the boehmite formation,

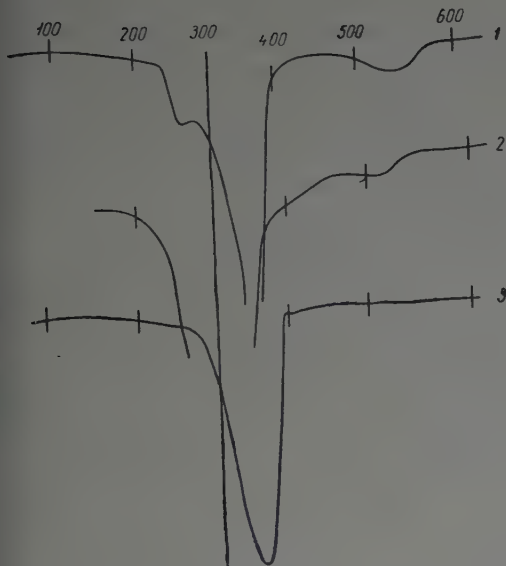


Fig. 20. DTA graph of hydrargillite of different origin: 1. Artificial hydrargillite from Magyaróvár (Hungary); 2. Natural hydrargillite from an Istrian hot spring and 3. Natural hydrargillite from Fenyőfő (Hungary).

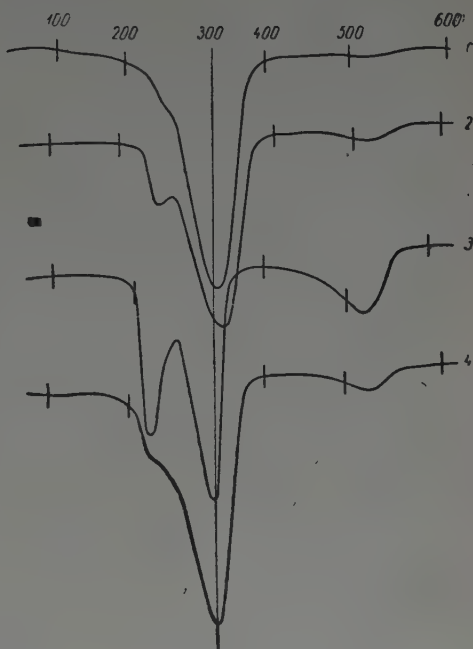


Fig. 21. DTA graph of bayerite samples of various origin: Nos 1, 2 and 3 represent different bayerite samples, the first endotherm peaks of which are gradually increasing; 4. The same as the third sample but ground in an agate mortar

indicating a water loss of two molecules for one molecule of Al_2O_3 . The third peak represents the decomposition of boehmite, formed at the first peak, into the entirely anhydrous compound.

On the basis of previous investigations of one of the authors [1], the thermal decomposition of hydrargillite was considered to occur through two different boehmite types of differing behaviour. Namely, the first endothermal peak has been thought to represent the formation of stable boehmite, which does not decompose below 450 centigrades, whereas the second one has been considered to be connected with the formation of unstable boehmite, decomposing as low as below 370 centigrades into the anhydrous compound. The observation that the thermal decomposition of boehmite, formed by direct precipitation, often occurs

at temperatures around 350 centigrades, also corroborated this idea. It was concluded, partly by comparing the thermogravimetric curves of bayerite with natural as well as artificial hydrargillite samples, partly by considering the thesis that bayerite represents a metastable form of hydrargillite that the first endothermic peak of artificial hydrargillite is due to bayerite admixed.

On the other side, DE BOER [56], based partly upon his own DTA experiments, partly upon the hydrothermal investigations of LAUBENGAYER [4], came to the conclusion that boehmite appearing at the first endothermal peak of hydrargillite and bayerite decomposition is produced at a certain particle size, wherein the adsorbed water, freed during heat treatment, will effect a great hydrothermal pressure within the particles. This pressure prevails as long as the particles do not fall apart. Without this hydrothermal action the dehydration of both hydrargillite and bayerite will proceed apparently in a single step to the anhydrous state at the temperature of the second peak. In this case the DTA graph does not show the first and third peaks.

This opinion, based upon a far greater multitude of data, is a more likely approach to the explanation of the first DTA peak of crystalline $\text{Al}(\text{OH})_3$, first observed on hydrargillite. The experiments of DE BOER have been reproduced by the authors themselves. Thus, it was found that it was possible, by grinding in a mortar a bayerite sample exhibiting a specially well-developed peak triplet, to almost completely eliminate the first and third peaks, as it can be seen on curves 3 and 4 of Fig. 21. The boehmite lines found in the X-ray powder diagram of the ground sample heated to the end of the first peak weakened accordingly. Thus the assumption of DE BOER, stating that the formation of stable boehmite at the first peak is a function of particle size, is clearly proved.

Proceeding from the above statement, the authors made a further comparison of the DTA graphs of natural (Istrian) hydrargillite, which furnished one of the bases to their former conclusions, with gibbsite and bayerite graphs published by DE BOER on the one hand and with mineral hydrargillite of Fenyőfő since obtained,* as well as with original and ground samples of bayerite prepared by the authors, on the other. The comparisons gave the unequivocal result that the first peak of mineral hydrargillite is caused by two processes rather than by the one formerly presumed. These two adjacent endothermal processes could be clearly distinguished, though the ascending part of the first peak was but weakly developed because of the small particle size and joined to the other peak through a hardly observable inflection. This means that the boehmite formed on the thermal dehydration of natural hydrargillite, also indicated by the X-ray diagram, must be attributed to the hardly discernible first dehydration process. On the other hand, the occurrence of the third small endothermic peak, that could

* Thanks are due to T. GEDEON for the handing over of the Fenyőfő sample, which, however, by our X-ray examination proved to be hydrargillite instead of bayerite (Acta Geol. Acad. Sci. Hung. IV, 95, 1956).

not be satisfactorily explained up to now, is necessarily connected with the former one.

At present it can be taken for certain that no stable boehmite whatever is formed at the second endothermic peak occurring below 450 centigrades by the DTA of hydrargillite and bayerite. The investigations of the authors now in progress have shown that the experimental material is yet insufficient to furnish unequivocal proof whether the thermal decomposition of the second peak actually occurs in a single step or through an entirely unstable intermediary modification.

Another way of approaching the problem of the structural change connected with the dehydration of hydrargillite and bayerite is to try to visualize the process in a model-form, which may be based upon a statement of TERTIAN [55], according to which the close-packed anionic planes of the hydrargillite single crystal retain their original positions even after the complete dehydration of the material. This affords to draw an important conclusion to the effect that the lattice cannot be entirely destroyed by dehydration. On the contrary, water or rather anions must leave the lattice in ways parallel to the close-packed anionic planes. Thus, some of the anionic planes will actually leave the lattice, even distributed in a number just sufficient to cover the water loss. Thereafter the rest of the anionic planes will assume a new order, brought about by parallel translations and by lattice shrinkage perpendicular to the anionic planes.

This assumption is also confirmed by the dehydration processes which have been made on hydrargillite single crystals by the authors after finishing this paper.* These experiments gave not only the reproduction of TERTIAN's result but made possible to establish that after total dehydration the single crystal consists of very thin laminae which are parallel to the hydrargillite layers and are loosely connected to each other so that by a weak mechanical pressure the crystal splits into thin laminae.

In the close-packed anionic planes of the dehydrated lattice the hydroxyl ions are according to the degree of dehydration partly or entirely substituted by oxygen ions. Thus, contrary to the hydrargillite and bayerite lattices, either the new anionic frame consists of layers containing more than two close-packed anionic planes joined in close-packing, or the entire lattice must form a three-dimensional uninterrupted close-packed anionic framework, so as to satisfy the PAULING principle. At this stage cubic and, respectively, hexagonal close-packing is possible alike. Considering that diasporite is never formed in the first stage of the dehydration of hydrargillite and bayerite even under hydrothermal circumstances, it may be assumed that during the dehydration of these aluminium hydroxides the formation of the hexagonal close-packing of close-packed anionic planes is forbidden, all the more so as with only Al cations a rearrangement of a

* Thanks are due to Prof. Dr. DE BOER (Holland) for the handing over of a natural bauxite sample from which we could pick out the hydrargillite single crystals, used in this experiment.

hexagonal packing into a cubic one is impossible, as obviously proved by the dehydration of alumina hydrates. But X-ray examinations have shown that hydrargillite and bayerite lattices dehydrated at higher temperatures invariably possess a cubic close-packed anionic frame.

On the basis of these considerations, it is possible to obtain an insight into the mechanism of the lattice formation occurring during the dehydration of hydrargillite and bayerite, and to define to some extent the course of the structural alteration subsequent to dehydration.

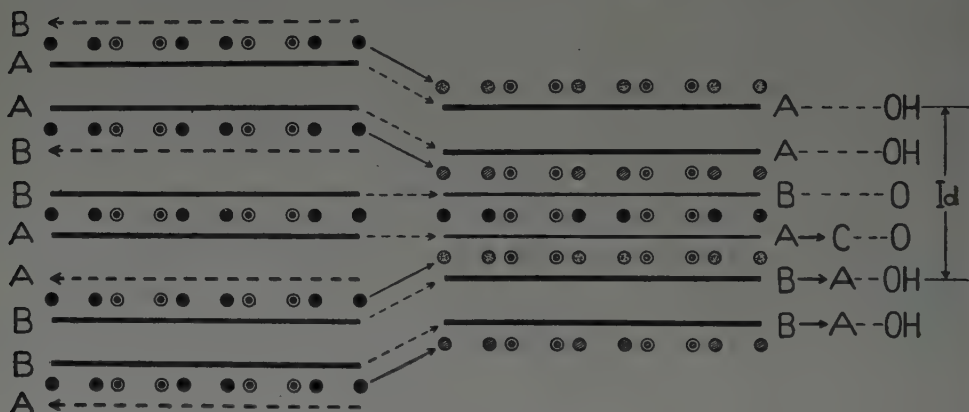


Fig. 22. Model illustration of hydrargillite dehydration involving the loss of two water molecules. The layer lattice developed from the hydrargillite lattice after losing two water molecules, is seen on the right hand side of the Figure

The water loss of hydrargillite and bayerite on heating may proceed theoretically in two different ways, as one molecule Al_2O_3 may yield either two or three molecules of water. In the first case dehydration will take place according to the formula :

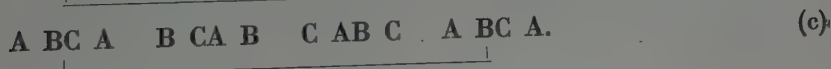
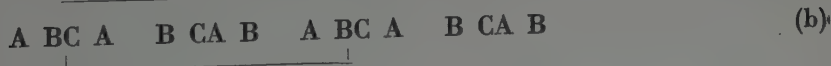


whereupon one third of the oxygens leave the lattice together with an adequate amount of hydrogen in the form of water. Thus, every third of the anionic planes is eliminated as shown schematically in Fig. 22. In this picture the persistent planes are indicated by full, whilst vanishing ones by dotted lines. The Al ions occurring between the planes are represented by small circles. Circles of different design between one and the same plane pair indicate cations lying at different depths as related to the plane of the drawing. The relative position of the Al sequences situated between different plane pairs is also illustrated by circles. The letters written before the straight lines indicate the relative position of the anionic planes of the three-dimensional close-packed network, whereas the arrows

drawn after the letters show the translational directions followed by the anionic planes in the course of shrinkage.

After the dehydration involving the loss of two molecules of water, but prior to the shrinkage of the lattice — which is in our model conception supposed to take a certain finite time —, the anionic planes of hydrargillite will assume the sequence A B A B A B A B A B . . . , whereas those of bayerite will exhibit the arrangement A A B B A A B B If we now postulate that the Al cations, occurring between the single planes and the neighbouring plane pairs AB or BA, come again into octahedric environment, then the single planes must join the AB plane pairs according to the principle of close-packing. As the possibility of the hexagonal one is excluded, the only possible close-packing is the cubic one, which may be realized by a relatively small translation of the anionic planes and the adjacent Al cations. In this way the layer lattice seen in the right hand side of Fig. 22 is obtained, consisting of layers formed by four cubic close-packed anionic planes. The distribution of the Al ions is the same here as in the hydrargillite and bayerite lattice. The PAULING principle will be now valid for all the Al filled octahedra, if we assume that the external planes of the layers consist of $(\text{OH})^-$ ions and the internal ones of O^{2-} ions, just as prescribed by the $(\text{OH}) : \text{O}$ ratio of the formula AlOOH .

The neighbouring layers are joined by cations in the same way as in hydrargillite. The sequence of the layers may be represented, as regards the external anionic planes, in the following way :



Consequently, the unit translation perpendicular to the close-packed anionic planes may assume three different values, as it is signed in the scheme.

The projection of a layer upon a parallel plane is seen in Fig. 23. The sequence of the successive close-packed anionic planes and of the cationic arrangements interbedded with them can be found out by regarding the superposed circles of different design in the right hand half of the picture. The planar unit mesh drawn by a thin line in the lower left hand part of the figure, is the same as that found in bayerite.

The unit translations of the planar mesh and the third dimension unit translation of the lattice formed by the described layers can be readily estimated by considering the unit translations of the bayerite and hydrargillite lattices and by taking into account the small change in dimensions caused by the substitution of $(\text{OH})^-$ by O^{2-} ions.

At present it would be a premature attempt to follow up this structure any further. On the other hand, however, the structure is by no means uninteresting as it may, as an unstable lattice help us to interpret the mechanism of the dehydration process of crystalline $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Of the compound AlOOH of cubic close-packed anionic arrangement no stable phase modification is known but boehmite. This, however, puts the existence of the layer lattice just derived to question. It represents most probably

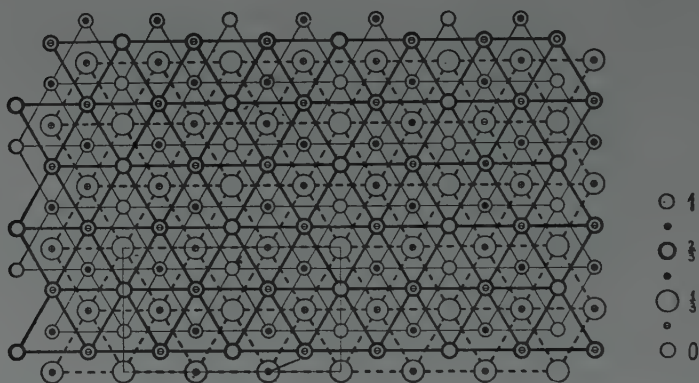


Fig. 23. Projection of a single layer of the layer lattice formed after a water loss of two molecules of hydrargillite upon a plane parallel to the layer

merely an unstable form, immediately disintegrating on dehydration under normal circumstances into the anhydrous modification. To effect the rearrangement of this unstable modification into the stable boehmite lattice a circumstance is necessary which, on the temperature sufficient for the rearrangement of the anionic framework, inhibits any further water loss of this transitory lattice. By this rearrangement the layers parallel to the octahedron face are torn apart and layers forming an angle of 45° with the axial plane of the octahedron, such as have been encountered in the boehmite lattice, are formed, at a certain amount of translation. For the formation of stable boehmite in this way, hydrothermal circumstances are absolutely necessary. In the absence of such, the lattice will lose its water before the rearrangement under retaining the old type close-packing could be effected. In such cases the process is not to be distinguished from that occurring on the disintegration of the hydrargillite or bayerite lattice, due to a one-step dehydration to anhydrous alumina. With other words, the lattice-geometrical considerations described have yielded the same conditions as those postulated by DE BOER to explain the two ways of hydrargillite and bayerite dehydration.

By assuming that the water loss of hydrargillite and bayerite takes place in one single step, it is understood that all the H^+ ions and half of the O^{2-} ions

are expelled from the lattice. In this case the water loss can be imagined to proceed in two ways: either one of the anionic planes of every layer, or both planes of every second layer will quit the lattice, as shown for the second case in Fig. 24. It seems very questionable whether the first case will not result in the collapse of the entire lattice, since it does not appear secured that the close-packed anionic planes will keep their original direction after dehydration. In the second case the complete collapse of the lattice is far less probable, as a great number of octahedral network (layer) remain intact. Whichever case may occur,

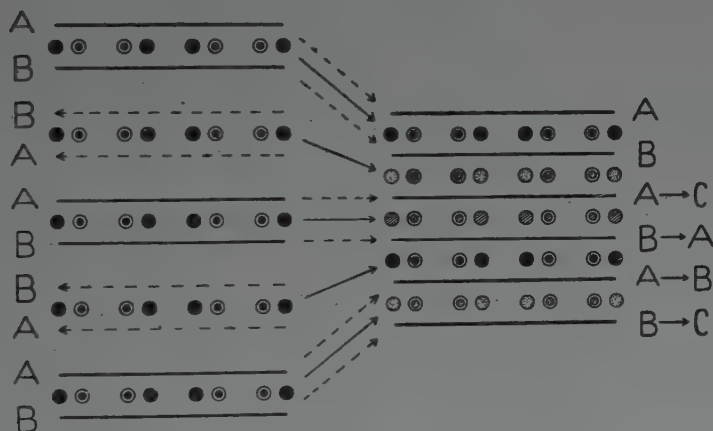
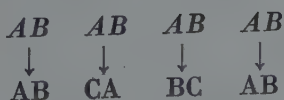


Fig. 24. Model illustration of the dehydration of hydrargillite involving the loss of all three water molecules in a single step

the anionic planes will shift, after the departure of water, parallel to themselves into cubic close-packing.

In the case last mentioned, immediately after dehydration is completed, the layers derived from both hydrargillite and bayerite will consist exclusively of plane pairs of the sequence AB AB When these layers are superposed on shrinkage according to the principle of cubic close-packing, they all will be preserved without a change, with only slight translations parallel to themselves, so that the sequence of the close-packed anionic planes will be changed at every second and third layer as follows:



In this way the cubic close-packing is secured. A similar situation arises when the layer lattice presented in Fig. 22 loses its water. The small shifts may easily take

place in the loosened lattice. However, the possibility of a layer formation is excluded, as all the corners of the octahedral figures are occupied by oxygen ions. Thus, an uninterrupted anionic framework of cubic close-packed arrangement covering the entire lattice must form. This is the $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ lattice itself, where the cations instead of retaining their former positions, are redistributed by diffusion. This cationic rearrangement may reach different final stages, depending partly on temperature and partly on the course of the dehydration process either through the stable boehmite lattice or the transitory one. Contaminating ions will most certainly also play an important part in the rearrangement of the cations as well as in determining the stability of the lattice.

On dehydration of aluminium hydroxides the anions invariably assume a close-packed arrangement. After one or the other of the two possible packings has developed, the only possible change is the transition of the cubic close-packing into the hexagonal one, and even this may happen only above 950 centigrades. As will be shown below, this statement is immediately proved by the dehydration of boehmite and diaspor. As long as none of the close-packed types is realized, as e. g. in the hydrargillite or bayerite lattice, any of the packing types may occur, on dehydration and lattice shrinkage, however, whereby the anionic planes assume a close-packed arrangement, that type of close-packing will develop which requires the lowest amount of ionic rearrangement capable of satisfying the PAULING principle of coordination. This statement is fully justified, as both the cubic and hexagonal close-packing could be formed by AlOOH as well as by Al_2O_3 .

It follows immediately from the above statements that the dehydration of hydrargillite and bayerite must take place in two steps. In the first step the cubic close-packed anionic network must develop, in the unstable form previously discussed which, under hydrothermal conditions converts into stable boehmite, and in the lack of it, into the spinel lattice of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. If, namely, a single-step dehydration of hydrargillite and bayerite is supposed, dehydration might be completed before the development of any of the close-packed types. As in corundum the cationic arrangement of octahedric networks is the same as in hydrargillite, the lattice shrinkage involving smallest rearrangement would immediately lead to the hexagonal close-packed corundum lattice. In contrast to this, the cubic close-packed anionic framework of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ will invariably result, so that the assumption of a single-step water loss process must be excluded.

Of course, from the viewpoint of energy, the water loss (disappearance of individual close-packed anionic planes) and lattice shrinkage may not be imagined to happen in a single step, as presented by the above model, but rather by a process of the phenomenon along the anionic planes throughout the entire lattice, in the same manner as conceived with the mechanism of dislocations. However, in essence this point does not influence the model above depicted.

The formation of crystalline Al_2O_3 on the dehydration of diaspore and boehmite

The final stable crystalline modification of Al_2O_3 , the corundum lattice is formed from diaspore at temperatures as low as 450 to 560 centigrades. From boehmite it can be derived only in an indirect manner, namely through $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,

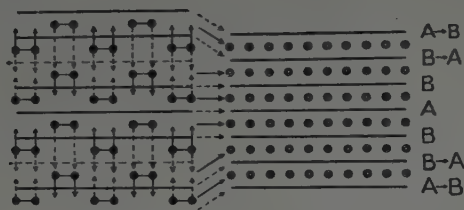


Fig. 25. Model illustration of diaspore dehydration involving the loss of every fourth close-packed anionic plane

at temperatures exceeding 1000 centigrades, in spite of the fact that the water loss of boehmite occurs, depending on the type of boehmite used, at as low as 350 to 500 centigrades, i. e. the temperature at which the water loss of diaspore occurs. These apparently contradicting phenomena are easily understood by considering the different anionic frame of boehmite and diaspore, described above as well as by ERVIN [42].

(1) The *diaspore* lattice contains the hexagonal close-packed anionic frame characterizing the corundum lattice. By the heat treatment, therefore, after the

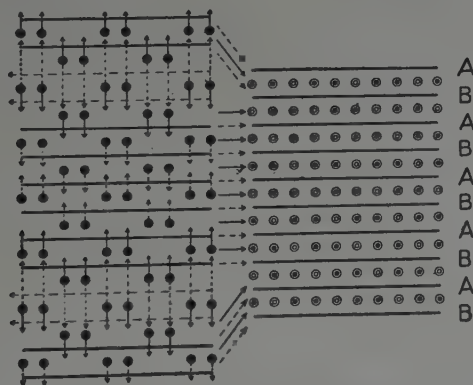


Fig. 26. Model illustration of diaspore dehydration involving the loss of every 7th and 8th close-packed anionic plane

expulsion of water, it is but the rearrangement of the cations which is required, and this appears to occur readily by diffusion at the above temperature. The transformation of diaspore into corundum may be readily conceived by hand of a model in two different ways as illustrated by Figs. 25 and 26.

The thick horizontal lines of Fig. 25 represent the close-packed anionic planes of the diaspoire lattice in a projection upon the plane (001). A and B designate the different relative positions of the subsequent anionic planes of the hexagonal close-packed framework. The circles represent the Al ions in octahedral positions between the anionic planes. The pair of Al cations belonging to a given octahedral lath parallel to the direction (001) (see Fig. 14) is connected by a horizontal line, to denote their coordination. The full circles are to indicate that all of the octahedra lying in the projection below the one visible are filled by Al cations.

On water loss every fourth of the anionic planes leaves the lattice, together with all the hydrogen ions contained by the plane quartet, as shown in the schematic diagram on the left side of Fig. 25. However, a different variation is shown in Fig. 26, in that every seventh and eighth anionic plain-pair quits the lattice together with all the hydrogen ions of the plane octet. This means, in both cases, the departure of one molecule of water for one molecule Al_2O_3 , referred to the entire lattice. In both figures the vanished anionic planes are indicated by dotted lines. The cations, belonging to the anionic octahedra destroyed by the former departure of the anionic planes, move into the cavities of the octahedra formed by neighbouring anionic planes, in the directions shown by the vertical arrows. At the same time the lattice suffers a shrinkage and a slight shift in order to fill up the place of the vanishing planes and to maintain the hexagonal close-packing of the anionic planes. The Al ions occurring between the undisturbed anionic planes are also rearranged as indicated by the arrows. After the rearrangement of the cations the corundum lattice itself is obtained if, by the rearrangement, every third of the aluminium ions, along the octahedral laths perpendicular to the drawing plane, passes into a neighbouring octahedral cavity along the dotted arrows and, further, every third of the cations at the transitions indicated by full line arrows retains its place.

The difference of the cationic arrangement of the diaspoire and corundum lattice is due partly to the fact that after the departure of one quarter of the anions, in the form of water, two thirds instead of one half of the octahedral positions will be filled by Al, and partly to the substitution of $(\text{OH})^-$ by O^{2-} at the octahedral corners.

After water loss and shrinkage the lattice conditions of the two models exhibit marked differences which must be taken into further consideration.

On the departure of every fourth anionic plane of the diaspoire lattice by heat treatment, every second A-type anionic plane of the hexagonal close-packed lattice is broken down. Layers invariably consisting of BAB plane sequences will thus follow each other. In essence the hexagonal close-packing is therefore preserved, but the ABAB... anionic sequence, characteristic of hexagonal close-packing, is disturbed. On cationic rearrangement this confusion will cease, if in

every second BAB plane group the anionic planes of different designation suffer a shift to the length of $\frac{a_H}{3}$ parallel to the direction $[11\bar{2}0]$ referring to the hexagonal lattice, in directions opposite to one another. Thus, every second one of the plane triplets BAB assumes the sequence ABA, and the undisturbed hexagonal close-packed anionic framework is reestablished after shrinkage.

It is evident from Fig. 26 that this situation is avoided in the case of the collapse of every fourth AB plane pair. However, the hydrogen ions of the lattice have then to cover a longer way to meet oxygen ions, in order to form water and, moreover, the local shrinkage will be greater in the neighbourhood of the collapsed anionic planes than in the former case. The model realized by the actual crystal will be most probably that involving a smaller energy consumption.

The model-like conception of the water loss and structural alteration, as described above, was corroborated by an observation of DEFLANDRE [35] published as early as 1932, according to which the diaspore single crystal subjected to heat treatment kept his original shape, but by X-ray examination it proved to be a corundum single crystal. A new unit translation of 12,91 Å was measured by DEFLANDRE in the direction of the axis a of diaspore, i. e. perpendicular to the close-packed anionic planes. This direction is identical with the axis c of corundum whose unit translation likewise equals 12,97 Å. This clearly proves that during the dehydration the hexagonal close-packed anionic planes keep their original orientation.

According to the above statement the hexagonal axis a of the corundum lattice must coincide with the axis c of diaspore. In the latter direction the unit translation was found by DEFLANDRE to be 8,23 Å which indeed is in good agreement with the unit translation of the hexagonal axis a of corundum, equalling 8,20 Å.

The reproduction of the experiments of DEFLANDRE was reported in the cited paper of ERVIN. The last named author proceeded in grinding natural diaspore, cleaving excellently according to the plane (010) to a coarse-grained powder and gluing it upon a glass plate. The subsequent spectrometric X-ray examination revealed an ordered arrangement of the grains. ERVIN explained this observation by assuming that the grains contacted the glass with their face of cleavage. On executing the same experiment after the dehydration of the powdered diaspore, a similar arrangement of the corundum grains was disclosed, without any change of the anionic plane orientation. On the other side, no orientation effect was observed when gluing powdered corundum upon a glass plate, as the latter is devoid of cleavage planes.

The described mechanism of dehydration can also be proved experimentally, by dehydrating partly or totally a set of diaspore single crystals. Fig. 27a and b represent a fracture surface of a diaspore single crystal, perpendicular to cleavage, magnified 8 and 20 times, respectively, after partial dehydration at increasing

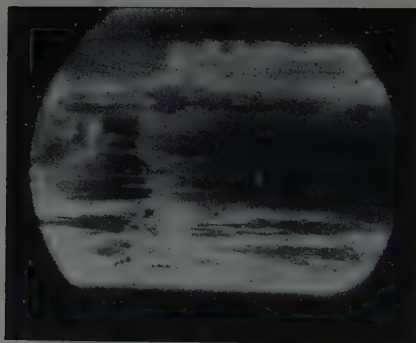
*a**b**c*

Fig. 27. Photomicrograph of fracture surface perpendicular to cleavage of a diasporite single crystal: *a*) after partial dehydration, $8\times$; *b*) the same, $20\times$; *c*) after total dehydration, $15\times$

temperature on a thermal balance.* The dehydration of 10 single crystals was carried out simultaneously, up to the stage where water loss reached 40 per cent of the total water content. Heat treatment was then interrupted. The amount of water loss by the individual crystal grains was different, depending to a certain extent on the grain size. The sample shown lost the smallest amount of water and dehydration discontinued just at a stage where the process of water departure along lattice planes was particularly well-observable.

On total dehydration the planar diaspore crystal was expected — whilst keeping its original form — to shrink, according to our model conception, perpendicular to the anionic planes, i. e. parallel to the axis *a* of diaspore. However, no change of dimensions was observed in reality. To explain this phenomenon Fig. 27c showing the surface of rupture perpendicular to the cleavage magnified 15 times of a diaspore single crystal dehydrated totally at 800 centigrades is referred to. On this picture a lineation parallel to the cleavage viz. to the hexagonal close-packed anionic planes of the diaspore lattice is observed, caused by the decaying of the structure into a loose sheaf of layers. The dehydration proceeds in several directions along the cleavage planes. The dehydration processes running into different directions and separated only by small intervals meet each other, whereupon in most cases the neighbouring processes will stop within the crystal. Thus, the macroscopic shrinkage is avoided, but instead a formation of loosely connected layers exhibiting the size of the original crystal will take place. Due to the loosening of the lattice, the dehydrated diaspore is easy to pulverize.

If on deducing the corundum lattice from that of diaspore no other condition than that of the PAULING principle of valence neutralization is obeyed by the cationic rearrangement two different solutions are found possible. One of them is the well-known corundum lattice. It is, however, also possible to distribute the Al ions in the octahedric positions so that every third of the octahedral frame parallel to the close-packed anionic planes is left empty. In this case a layer lattice would form. In such a cationic distribution the anions within the layers would belong to six octahedra, those on the surface of the same to three octahedra; each octahedron would possess three superficial and three internal anions. In this way the PAULING principle would be satisfied for every octahedron. However, in spite of the above consideration, this lattice is not realized, obviously due also to the poor uniformity of the cationic distribution resulting in a superposition of layers without any cationic joining. It is therefore most probable that the uniformity of cationic distributions should be considered as one of the basic postulates of ionic lattice building, to be added to the conditions listed farther above. With other words, the ionic lattice will always realize the arrangement characterized by the cationic distribution which is the most uniform among all the arrangements permitted by the PAULING principle for a given sort of anionic

* Thanks are due to L. TOKODY for handing over the diaspore single crystals, and to L. SASS, who made the microphotographs of the dehydrated ones.

frame. This arrangement is then likely to represent the crystal lattice held together by a minimum of energy.

(2) By *boehmite* an entirely different situation arises in the course of dehydration. Here, the oxygens of the one side of the octahedral layers are expelled, together with the two hydrogens connecting each of these oxygens to

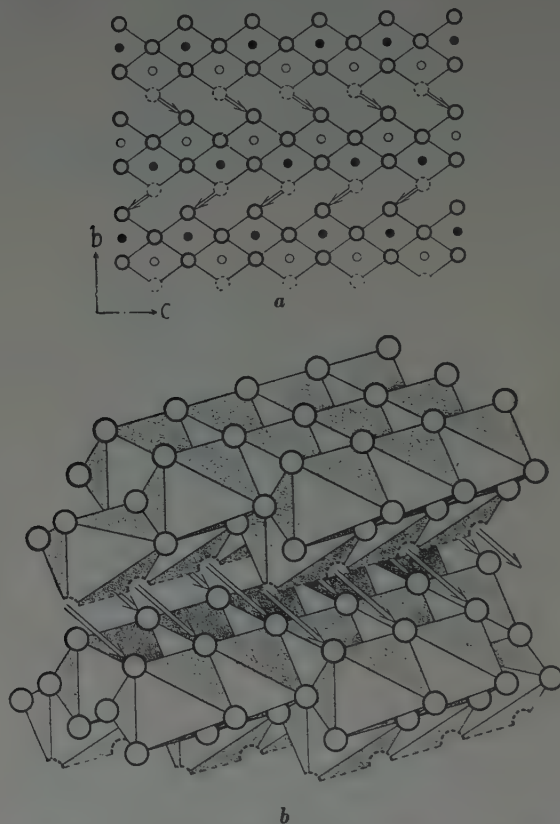


Fig. 28. Model illustration of the mechanism of boehmite dehydration: a) Schematic representation; b) Spatial representation

two oxygens of the next layer. At the same time the layers will slip together in one direction of the hydrogen bonds as indicated by arrows in Figs 28a and b, so that the empty octahedral corners will be filled by the superficial oxygens of the next layer. Thus, an anionic arrangement resulting in an uninterrupted cubic close-packed framework is obtained. Subsequent to the shift of the anionic layers the cations are rearranged as well, so that finally the crystal lattice of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is developed.

There are several different cationic arrangements that may occur after the dehydration of boehmite, all of them satisfying the PAULING principle of valence neutralization. In one of them all cations rest in their original positions, i. e. in

the octahedral cavities, even after shifting of the anionic planes. The arrangement resulting is shown in Fig. 29 in a projection upon the plane (100) of boehmite. In this lattice dividing the octahedra into sheets parallel to plane (010) of boehm-

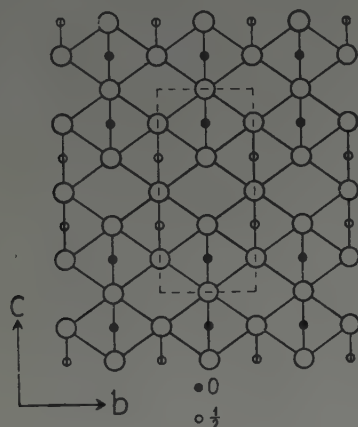


Fig. 29. Lattice developed by boehmite dehydration. The cations are supposed to have retained their original positions

ite, every third sheet will be found empty of cations. In this cationic arrangement the PAULING principle is satisfied for each octahedra.

The three-dimensional unit-translations of this structure allow to establish a rhombic unit-cell. Assuming an undistorted lattice, and fixing the edge of the octahedron so that the density computed from the lattice parameters should equal the density $s_x = 3,62$ computed for the spinel lattice of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, the unit translations

$$\begin{aligned} a &= 2,80 \text{ \AA}, \\ b &= \sqrt{2} \cdot a = 3,96 \text{ \AA}, \\ c &= 3 \cdot a = 8,39 \text{ \AA} \end{aligned}$$

result for the rhombic cell, represented by spherical elements in Fig. 30. This unit cell contains two molecules, and the symmetry of the lattice is equivalent to that of the space-group C_{2v}^{20} —Imm. It can be derived from the spinel lattice of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by the axis transformations

$$\begin{aligned} \bar{A} &= \frac{1}{4}(-\bar{a} + \bar{b}) \\ \bar{B} &= \frac{1}{2}\bar{c} \\ \bar{C} &= \frac{3}{4}(\bar{a} + \bar{b}) \end{aligned} \tag{6}$$

where \bar{a} , \bar{b} and \bar{c} represent the axial vectors of the spinel lattice.

On transforming the rational lattice planes of the spinel lattice by equations (6) into the rhombic cell it becomes evident that a number of reflections occurring in the X-ray patterns and readily indexed with the spinel lattice cannot be interpreted on the basis of this rhombic cell. Thus, the reflection (113) of the spinel lattice, invariably occurring in the X-ray diagram, corresponds to no rational plane of the rhombic cell. Therefore, although the computed inten-

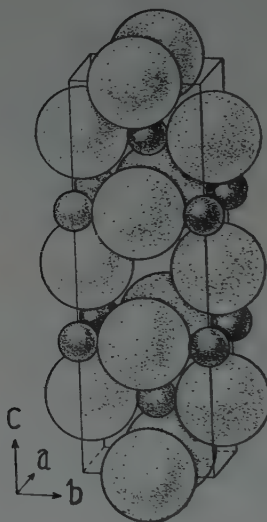


Fig. 30. Unit cell of ionic arrangement of Fig. 29 as represented by spherical elements

sities of the rhombic cell will be a maximum one for the lines that are the most intense in the spinel lattice as well, the possibility of this rhombic cell must be excluded.

There are, moreover, other facts indicating the impossibility of the rhombic cell outlined above. Assuming, namely, all the cations to occupy octahedral positions and, further, a calculated density equalling the measured one of the spinel lattice of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, the size of the octahedron thus derived will involve an Al-O distance of 1,98 Å, whereas the distance of the contacting Al^{+3} and O^{-2} ions is not greater than 1,89 Å as computed from the ionic radius values. If, on the other hand, the condition of the ionic distance of 1,89 Å is fixed, to be satisfied together with that of the octahedral cationic arrangement, then the octahedron edge must be reduced to 2,67 Å and, accordingly, the edges of the lattice decrease as well. This, however, would increase the density to 4,16 g/cm³, exceeding even that of corundum, which is completely out of question. Therefore, any condition involving the formation of a cationic arrangement where tetrahedral positions do not come into account should be excluded.

As a consequence of the above considerations it must be assumed that in the correct lattice, part of the cations are distributed in tetrahedral positions of the cubic close-packed anionic framework. This means that after dehydration of boehmite there occurs a rearrangement of the cations by diffusion, whereby also some of the tetrahedral positions will be filled.

Let us now start from the undistorted cubic close-packed anionic lattice that was assumed for the rhombic cell. In this the octahedra are too large, whereas the distance Al-O within the tetrahedra, whose edges coincide with those of the octahedra, is too small ($\sqrt{3/8} \cdot 2,80 = 1,7 \text{ \AA}$) as related to the sum of ionic radii $1,89 \text{ \AA}$. Therefore, the tetrahedra must dilate in order to accomodate the Al ions without, however, any change of the cell dimensions. This may be readily achieved by a slight distortion of the lattice, involving an extension of the tetrahedral and a narrowing of the octahedral cavities. In the lattice e. g. of spinel, MgAl_2O_4 the distortion of the cubic close-packed anionic frame in the mentioned sense effects an increase of the oxygen parameter to $x = 0,383$ with respect to the ideal value of $x = 3/8 = 0,375$. This arrangement yields correct values for all the ionic distances in question, within symmetry positions, but without internal stresses.

If the cationic arrangement should differ from that of the spinel lattice as it was suggested for $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, another more complicated distortion would result giving rise to internal stresses on the one hand, and present a more complicated problem as regards the determination of the proper cationic arrangement and the distortion of the anionic frame on the other. It is, however, hoped that the lattice-geometrical considerations, brought forward in this paper, will facilitate the approximation of the different cationic arrangements causing the differing X-ray powder diagrams of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

SUMMARY

The crystal structure of alumina and its hydrates as well as the thermal change of the individual structures are reviewed on the basis of literature data and the experimental results obtained by the authors. Finally, it has been attempted to give a model reconstruction of the structural changes occurring on thermal dehydration.

A survey is given on the circumstances playing an important part in forming of the ionic arrangement within ionic crystals according to our present knowledge. So far some necessary but unsatisfactory terms are known. Although these terms do not form a complete system yet, nevertheless they seem to be important in establishing causal connections in the changes of ionic crystals.

Due to their importance in building the anionic frames of the structures treated, the two possible close-packed spatial arrangements of a homogeneous set of ions are considered. The relative positions of octahedric and tetrahedric forms within these two anionic frames are also dealt with.

Aluminium oxide and hydroxide structures have been summed up from the point of view of lattice geometry, so as to afford accounting for the geometrical aspects of the structural changes. The changes of lattice geometry are in fact controlled by energy factors which have likewise been taken into account throughout, if only by applying the PAULING principle

of coordination. Attention has, however, been focussed to geometrical alterations, most readily traceable by X-ray methods.

When discussing structural questions it has been established that the crystal structures of all the compounds dealt with have already been solved, with the exception of that of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. The structure of this industrially important and scientifically interesting material has not been sufficiently cleared as yet, partly, because it is available only in microcrystalline form — subjected to unaccountable lattice distortions — and, partly, because our knowledge of the structural alterations occurring on the transition of hydrargillite and bayerite into $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ is scarce. This holds especially with samples of different kind and origin for which, after total dehydration, different X-ray diagrams have been obtained, and which have been regarded as different modifications by workers. These observations prove sufficient to disturb the seemingly consolidated opinion that $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ crystallizes according to the spinel lattice.

Proceeding from the statement of TERTIAN that the orientation of the close-packed anionic planes of the hydrargillite single crystal is preserved on thermal dehydration — which has been also confirmed experimentally by the authors —, a fundamental notion is proposed to the effect that no complete collapse of the hydrargillite and bayerite lattice takes place for the formation of the new lattice subsequent to dehydration. On the contrary, the loss of water during dehydration occurs only by the removal of some of the close-packed anionic planes whereby the other anionic planes remain undisturbed. This phenomenon is visibly proved by the partial and total dehydration of the hydrargillite as well as by the diaspore single crystals.

On the basis of this idea it became possible to construct a lattice model interpreting the dehydration process of hydrargillite and bayerite on the one hand and diaspore and boehmite on the other. However, this must be connected with the fact, that below 950 centigrades and in the absence of hydrothermal conditions the anionic planes loosened by dehydration cannot assume but the cubic close-packing and, further, in the presence of Al cations only a transition from the cubic close-packed anionic frame to the hexagonal one is permitted, if it is possible at all to move the anionic frame by heat treatment. In this manner the directions of the dehydration phenomena experimentally observed is satisfyingly interpreted.

According to the model there are in some cases different kinds of possible cationic arrangements and anionic frameworks, fulfilling the PAULING principle for a given type of close-packing, besides the one actually realized by the crystal. In such cases it has been impossible to determine the effective lattice on the basis of the model alone, without the possibility of considering lattice energy relations. Consequently, the actually occurring and roentgenographically proved distribution must be supposed to represent the minimum-energy lattice structure. However, in cases where, according to X-ray examination, several crystal structures are possible for one and the same chemical compound, as is the case with the dehydration process yielding anhydrous Al_2O_3 with several distinguishable types of X-ray diagrams, the model will probably give the possibility of selecting the structures corresponding to the X-ray diagrams from systematically derived lattice variants, all fulfilling the Pauling principle. On this basis one can hope to find at last the numerical structural solutions of the several X-ray diagrams of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

We are greatly indebted to Prof. I. NÁRAY-SZABÓ and Mrs. FÖLDVÁRI for their valuable help rendered in many discussions concerning our work.

REFERENCES

1. SASVÁRI, K. and HEGEDÜS, A.: Magyar Kémiai Folyóirat **30**, 333, 1954. In German: Naturwiss. **42**, 254, 1955.
2. SASVÁRI, K.: Építőanyag, **4**, 42, 1952.
3. STUMPF, H. C. et al.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1938, 1950.
4. LAUBENGAYER, A. W. and WEISZ, R. S.: J. Amer. Chem. Soc. **65**, 247, 1943.
5. WEYL, W. A., HAUSER, E. A.: Kolloid Zeitschr. **124**, 72, 1951.
6. PAULING, L.: J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1010, 1929.
7. GUY ERVIN, J. R. and OSBORN, E. F.: The J. of Geol. **59**, 381, 1951.
8. MEGAW, H. D.: Zs. Krist., A. **87**, 185, 1934.
9. FRICKE, R.: Zs. anorg. allg. Chem. **179**, 287, 1929.
10. FRICKE, R.: ibid. **175**, 249, 1928.
11. RUSSEL, A. S. and COCHRAN, C. N.: Ind. Eng. Chem. **42**, 1336, 1950.
12. BÖHM, J.: Zs. anorg. allg. Chem. **149**, 205, 1925.
13. FRICKE, R. and HAVESTADT, V.: Zs. anorg. allg. Chem. **188**, 357, 1930.

14. SCHMÄH, H.: *Zs. Naturforsch.* **1**, 323, 1946.
15. FRICKE, R.: *Kolloid Zs.* **69**, 312, 1934.
16. GEILING, S. and CLOCKER, R.: *Zs. Elektrochem. angew. phys. Chem.* **49**, 269, 1943.
17. KRAUT, H. et al.: *Ber. dtsh. chem. Ges.* **75**, 1357, 1942.
18. MONTORO, V.: *Ric. Sci. Progr. Techn.* **13**, 565, 1942.
19. FUNAKI, K. and SHIMIZU, Y.: *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* **55**, 135, 1952.
20. SASVÁRI, K.: *Acta Geol. Ac. Sci. Hung.* **4**, 123, 1956.
21. FRICKE, R. and HÜTTIG, G. F.: *Hydroxyde und Oxydhydrate*, Acad. Verl. Ges. Leipzig, p. 91, 1937.
22. KOHLSCHÜTTER, V.: *Helv. Chem. Acta* **14**, 305, 1931.
23. DEBYE, P. and HENKE, H.: *Phys. Zs.* **31**, 797, 1930.
24. WARREN, B. E. and GINGRICH, N. S.: *Phys. Rev.* **46**, 368, 1934.
25. WARREN, B. E.: *J. Chem. Phys.* **2**, 551, 1934.
26. WARREN, B. E. and BISCOE, J.: *J. Amer. Cer. Soc.* **21**, 2, 1938.
27. FRICKE, R. and SEVERIN, H.: *Zs. anorg. allg. Chem.* **205**, 287, 1932.
28. REICHERTZ, P. P. and YOST, W. J.: *J. Chem. Phys.* **14**, 495, 1946.
29. BOHNSTEDT-KUPLETSKAYA, E. M. and VLODAVETZ, N. I.: *Compte rendu Acad. Sci. URSS.* **49**, 587, 1945.
30. ACHENBACH, H.: *Chem. Erde* **6**, 307, 1931.
31. GOLDSTAUB, S.: *Comptes rendus* **193**, 533, 1931.
32. DANA, E. S.: *Textbook of Mineralogy*, p. 503, IV. Ed. John Wiley & Sons, New-York, 1932.
33. EWING, F. J.: *J. Chem. Phys.* **3**, 420, 1935.
34. GUY ERVIN, J. R.: Thesis Pennsylvania State College, 1949.
35. DEFANDRE, M.: *Bull. Soc. Franc. Miner.* **55**, 140, 1932.
36. TAKANÉ, K.: *Proc. Imp. Acad. Tokyo* **9**, 113, 1935.
37. EWING, F. J.: *J. Chem. Phys.* **3**, 203, 1935.
38. HOPPE, W.: *Zs. Krist.* **103**, 73, 1941.
39. BRAGG, W. H. and W. L.: *Nature* **105**, 646, 1949; X-rays and crystal structure, p. 171, Bell & Sons, London 1915.
40. PAULING, L. and HENDRICKS, S. B.: *J. Amer. Chem. Soc.* **47**, 781, 1925.
41. STUMPF, H. C. et al.: *Ind. Eng. Chem.* **42**, 1398, 1950.
42. GUY ERVIN, J. R.: *Acta Cryst.* **5**, 103, 1952.
43. VERWEY, E. J. W.: *Zs. Krist.* **91**, 65, 317, 1935.
44. THEWLIS, J.: *Phil. Mag.* **12**, 1089, 1931.
45. RINNE, F.: *Neues Jb. Min. Geol. Paläont.* **58**, 43, 1928.
46. BURGERS, W. G., CLASSEN, A. and ZERNICKE, J.: *Zs. Phys.* **74**, 593, 1932.
47. BARLETT, H. B.: *J. Amer. Cer. Soc.* **15**, 361, 1932.
48. BILTZ, W. and LEMKE, A.: *Zs. anorg. allg. Chem.* **186**, 373, 1930.
49. BELJANKIN, D. and DILAKTORSKY, N.: *Zbl. Min. Geol. Paläont. A*, 229, 1932.
50. KORDES, E.: *Zs. Krist.* **91**, 193, 1935.
51. FRARY, F. C.: *Ind. Eng. Chem.* **58**, 129, 1946.
52. THIBON, H., CHARRIER, J. and TERTIAN, R.: *Bull. Soc. Chim.* p. 384, 1951.
53. DAY, M. K. B. and HILL, V. J.: *Nature* **170**, 539, 1952; *J. Phys. Chem.* **53**, 946, 1953.
54. BROWN, J. F., CLARK, D. and ELLIOTT, W. W.: *J. Chem. Soc. London*, p. 84, 1953.
55. TERTIAN, M. R.: *Comptes rendus* **230**, 1677, 1950.
56. DE BOER, J. H., FORTUIN, J. M. H. and STEGGERDA, J. J.: *Proc. Kon. Ned. Ak. Wet.*, **B 57**, 170, 1954.

СТРУКТУРА КРИСТАЛЛОВ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ И ЕЕ ГИДРАТОВ И ТЕРМИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУР

К. ШАШВАРИ и А. ЗАЛАИ

Резюме

Опираясь на литературные данные, а также на данные, полученные ими при проведении опытов, авторы на основании единых решетко-геометрических соображений рассматривают структуру кристаллов окиси алюминия и ее гидратов и термическое превращение отдельных структур. Наконец они стараются произвести реконструкцию в виде модели структурных изменений, происходящих при термической дегидратации.

Были рассмотрены два пространственных варианта наиболее плотной укладки однородных ионов, которые в данных структурах встречаются в различном виде, как характеристические анионные скелеты. Авторы здесь же указывают на взаимное положение октаэдрических и тетраэдрических пространственных фигур, встречающихся в таких анионных скелетах.

Структура кристаллов окиси алюминия и ее гидратов была прослежена по решетко-геометрическим точкам зрения, чтобы получить основание и простой обзор об основных моментах преобразования. Известно, что геометрия решетки в конце концов определяется энергетическими условиями, и последние всегда учитываются, хотя лишь на основании координационного принципа *Паулинга*. Однако авторы обратили свое внимание в первую очередь на геометрические изменения, так как непосредственные рентгенометрические измерения допускают прослеживание именно этих изменений.

На основе структурного обозрения можно установить, что структура окиси алюминия и ее гидратов — за исключением $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — в настоящее время уже известна. Определить структуру важного с промышленной точки зрения и теоретически интересного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ удовлетворительным образом до сих пор не удалось, отчасти потому, что изготовить его можно только в весьма тонкозернистом микрокристаллическом виде и в нем могут встречаться неконтролируемые искажения решетки, а с другой стороны потому, что структурные изменения, ведущие от гидрагиллита и байерита до решетки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пока не полностью известны. В зависимости от происхождения $\text{Al}(\text{OH})_3$ эти последние предоставляют образцы с известными из литературы различными рентгенограммами, оцененные поэтому как разные видоизменения кристаллов. И вследствие этого вопрос кристаллизации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в решетке шпинели был снова запутан.

Исходя из установления *Тертиана*, по которому плотно уложенные анионные плоскости монокристалла гидрагиллита не изменяют свое положение, авторы пришли к основному предположению, что кристаллические решетки гидрагиллита и байерита при дегидратации не разлагаются довольно полностью для того, чтобы после дегидратации построилась новая решетка, а потеря воды происходит путем выбытия плотно уложенных анионных плоскостей из решетки. Это явление наглядно было доказано при частичной и полной дегидратации монокристалла диаспора. Пополняя указанное установление тем, что анионные плоскости расшатанной решетки в течение такой дегидратации, без гидротермальных условий, при температурах ниже 950°C могут связываться лишь по кубической процедуре, если удастся нарушать анионный скелет, его можно вывести только из кубической плотной укладки в направлении гексагональной, авторы считают, что открывается возможность интерпретации процесса дегидратации как гидрагиллита и байерита, так и бемита и диаспора в виде моделей. Таким образом становится понятным, почему протекают дегидратационные процессы в экспериментально найденных направлениях.

Наряду с идентичной плотной пространственной укладкой анионных плоскостей, кроме распределения катионов в появляющейся в действительности кристаллической решетке получается возможность нескольких различных распределений катионов, проводящих к кристаллу, соответствующему координационному принципу *Паулинга*. Отмечать настоящую решетку на основании модели, без возможности оценки энергетических условий решетки, в таких случаях не представляется возможным. При обнаружении рентгенографически однозначного превращения следует предполагать, что решетка находится в минимуме энергии при появляющемся в действительности распределении катионов. В противоположность этому в тех случаях, когда рентгенографическим путем обнаруживаются примеры нескольких различных решений, как, напр., при дегидратационном процессе, ведущем к $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, возможность нескольких различных распределений катионов, предоставленных моделью и удовлетворяющих координационному принципу *Паулинга*, допускает из систематически выведенных конкретных распределений катионов отыскать те, при помощи которых можно получить рентгенограммы, относящиеся к различным видоизменениям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

THE SPACE-GROUP AND SOME DATA ON THE CRYSTAL STRUCTURE OF URANYLNITRATE HEXAHYDRATE $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

PRELIMINARY REPORT*

By

K. SASVÁRI*

RESEARCH INSTITUTE FOR THE TELECOMMUNICATION INDUSTRY AND RESEARCH LABORATORY
OF THE UNITED INCANDESCENT LAMP AND ELECTRIC COMPANY "TUNGSRAM", BUDAPEST

PAULING and DICKINSON [1] established in 1924 on the basis of Laue photographs the unit cell of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the orthorhombic axes of which are as follows:

$$a = 11,42 \text{ \AA},$$

$$b = 13,15 \text{ \AA},$$

$$c = 8,02 \text{ \AA}.$$

From the measured density $s_m = 2,742 \text{ g/cm}^3$ it follows that in the unit cell there are 4 molecules, and in this way the X-ray density $s_x = 2,752 \text{ g/cm}^3$ is obtained.

Based on the extinction of the reflections on the Laue photographs they suggested as the most probable space group D_{21}^{17} , allowing some possibility also for D_{2h}^{19} .

The oscillation photographs made by the author confirmed the crystallographic data given above but, at the same time, it was stated that the space group needs a correction. The error of the earlier determination arises simply from the circumstance that the space group cannot be unambiguously determined by the extinctions alone.

A great many reflections identified by the author show that the reflections (hkl) appear only when $k + l = 2n$, moreover, $(hk0)$ with $h = 2n$ and $k = 2n$, and $(h0l)$ with $l = 2n$. According to these extinctions, the space group could be either D_{2h}^{17} or C_{2v}^{12} , but D_{2h}^{19} is not possible. It is noted that the extinctions given here and in the "Internationale Tabellen" for the same space groups differ in the sense that an axis transformation $[a b c] \rightarrow [b c a]$ takes place. Both D_{2h}^{17} and C_{2v}^{12} have the same extinctions, the latter, however, has no symmetry center.

Several years ago L. PEREMARTONI NAGY examined (report not published) all sorts of crystalline material on piezoelectricity by the GIEBE—SCHEIBE [2] method, and found for uranyl nitrate hexahydrate a positive effect. Author

* New address: Central Chemical Research Institute of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest.

repeated the examination with the same result. This suggests that the crystal has a polar axis and the space group is C_{2v}^{12} — Ama ($A2ma$) considering the axis transformation mentioned above.

The crystal structure of uranyl nitrate hexahydrate is not known so far, although the knowledge of the space group together with the extinctions immediately allow some considerations about the coordinates of the U ion.

As the unit cell contains 4 molecules, the U ion must be in the sole special position $4(a) : x0z$. The structure factor of the reflections $(0kl)$ is as follows :

$$A(0kl) = 4 \cdot \cos^2 2\pi \frac{k+l}{4} \cdot \cos 2\pi ky \cdot \cos 2\pi lz$$

$$B(0kl) = 0.$$

It follows that such reflections may be found in the X-ray patterns only, where $k + l$ is even. However, among the reflections $(00l)$ there appear only those with $l = 4n$, with the exception of one X-ray pattern, where the reflection (006) was very weakly present. This kind of extinction means that the coordinate z of the uranium and part of the oxygen ions must be $1/8$. In accordance with this, the allowed reflections $(0kl)$ are missing or, in a few cases, very weak, if $l = 2(2n + 1)$. In both cases the appearance of the very weak reflections $(00l)$ and $(0kl)$ with $l = 2(2n + 1)$ means that the actual coordinates z could be differing slightly from $1/8$, or it is an effect of the light ions, whose coordinate z differs from $1/8$.

In the approximation of coordinate z of the uranium ion we do not take care of the scattering of the oxygen and nitrogen ions, which are outside $z = 1/8$. This is allowed because, on the one hand, the scattering of these ions is very small in respect to that of uranium and part of the oxygen ions probably must have the same coordinate z as the uranium ion, on the other hand.

Determination of the full structure is in progress, nevertheless, it seemed appropriate to publish the results in advance.

REFERENCES

1. PAULING, L.—DICKINSON, R. G.: J. Amer. Chem. Soc., **46**, 1615, 1924.
2. SCHEIBE, A.: Piezoelektrizität des Quarzes, p. 25 Verl. v. Teodor Steinkopff Leipzig, 1938.

EIN VERSUCH ZUR FESTSTELLUNG DER VOM TEUFENUNTERSCHIED ABHÄNGIGEN TYPENÄNDERUNG AM BEISPIEL DES BOURNONITS

Von

L. TOKODY

NATURHISTORISCHES MUSEUM, BUDAPEST

Die Typenänderung der Minerale hängt von den physikalisch-chemischen Umständen ab. Unter den physikalischen Triebkräften spielen vor allem Druck, Temperatur und Konzentration (Lösungsgenossen) eine grosse Rolle.

Der Bournonit wird in den hydrothermalen Erzlagerstätten aus warmen, doch nicht zu heissen Lösungen ausgeschieden. In den Erzgängen von Nagybánya (Baia Mare) und Felsőbánya (Baia Sprie) kommt er verhältnismässig häufig vor. Unsere Untersuchungen an Kristallen, die aus drei verschiedenen Sohlen von Nagybánya stammen, gestatteten uns darauf zu schliessen, dass die Änderung der Tracht (des Typus) des Bournonits vom Teufenunterschied abhängig sei. (Sohlennumerierung und Zwillingsbildung von oben nach unten zunehmend.) Abstand der einzelnen Sohlen etwa 40 m.

Die kristallographischen Eigenschaften des Bournonits aus der Grube am Kereszthehy bei Nagybánya (Baia Mare) wurden von S. SCHMIDT untersucht [1]. Die Bournonitkristalle, die wahrscheinlich aus Sohle VI herkommen, kamen in Begleitung von Zinkblende, Galenit, Kupferkies, Antimonit, Pyrit, Dolomit (Ankerit) und Quarz vor. Zwischen den winzigen Kristallen des Dolomits (Ankerits) erschien der Bournonit in sehr glänzenden, säuligen Kristallen. Die Bournonitkristalle in Gesellschaft des Antimonits sind grösser und im Gegensatz zu den vorher erwähnten dicktafelig, ihre Flächen minder vollkommen entwickelt. Von den untersuchten vier Kristallen gehören drei zum kurzsäuligen, einer zum dicktafeligen Typus. Die säuligen Kristalle sind ausnahmslos Zwillinge, und zwar zwei Vierlinge, einer aber Fünfling. Die Prismenzone des dicktafeligen Kristalls ist stark gezahnt wegen Wiederholung der Formen $a\{100\}$ und $m\{110\}$; es ist ein einfacher, kein Zwillingskristall. An den Kristallen der beiden Typen bestimmte S. SCHMIDT 23 Formen, und zwar

$a\{100\}$	$d\{160\}$	$z\{021\}$	$\Theta\{213\}$
$b\{010\}$	$z\{201\}$	$n\{011\}$	$v\{211\}$
$c\{001\}$	$C\{503\}$	$g\{221\}$	
$e\{210\}$	$o\{101\}$	$y\{111\}$	
$m\{110\}$	$x\{102\}$	$p\{223\}$	
$f\{120\}$	$\epsilon\{103\}$	$u\{112\}$	
$\Phi\{140\}$	$\Sigma\{031\}$	$\varphi\{113\}$	

Im Jahre 1943 wurden in Nagybánya (Baia Mare) sehr schöne Bournonitkristalle aus den Sohlen VII und IX der Grube am Kereszthegy gesammelt.

Die Bournonitkristalle der Sohle VII sitzen an einem Gangstück, in dessen derber Quarzmasse Pyrit und Kupferkies, in geringerer Menge Galenit und Zinkblende zu finden sind. In den Höhlungen des Stücks befinden sich gräuliche Quarzkristalle. Auf diese Quarzkristalle hat sich der Bournonit gelagert. Stellenweise ist der Quarz und hie und da auch der Bournonit mit feinkristallinem, blassrosenrotem Dolomit (Ankerit) überzogen.

In der derben Quarzmasse des Stückes aus Sohle IX kommt eingestreut Pyrit und Kupferkies vor. Auf dieser Masse lagert grobkörniger, weisser Kalzit, oder er tritt gangartig an einem Teil des Stückes auf. Am Kalzit oder unmittelbar an den farblosen, manchmal weissen bzw. gräulichen Quarzkristallen sitzen die zuweilen an ihren beiden Enden entwickelten Bournonitkristalle, stellenweise von kleinen, rotbraunen bzw. schwarzen Sphaleritkristallen begleitet.

Auf dem Quarz befinden sich zerstreut die Pyritkristalle einfacher Kombination, deren Eigenschaften mit denen der von ZIMÁNYI bzw. TOKODY beschriebenen übereinstimmen [2].

Die Oberfläche des Stückes ist mit weissen Dolomit- (Ankerit-) Kristallen bedeckt; sie lagern sich oft auch auf den Bournonit. Die kleinen Sphaleritkristalle sitzen im allgemeinen am Dolomit, doch sind sie mitunter auch am Bournonit zu finden.

Die Paragenese der zwei untersuchten Bournonitstücke ist demnach eine verschiedene, aber es weichen auch die Typen der Bournonitkristalle voneinander ab (s. weiter unten).

Aus Sohle VII wurden zwei Kristalle goniometrisch gemessen. Die Grösse des einen Kristalls: Länge in Richtung der *c*-Achse 3 mm, Dicke 3,5 mm; der Kristall ist also tafelig. Der andere Kristall ist 1,5 mm lang und 0,5 mm dick; er ist säulig.

Die Kristalle der Sohle IX sind ohne Ausnahme ausgeprägt säuliger Tracht. Die Abmessungen der vom Stück losgelösten drei Kristalle: Länge 2, 3 und 1 mm, Dicke — in der gleichen Reihenfolge — 1,5, 1,75 und 1,5 mm. Wir müssen bemerken, dass sich diese Grössenangaben auf die zur Messung bereits abgelösten Kristalle beziehen, ein Teil von ihnen also auf der Matrix blieb. Den Beweis für die säulige Tracht der Kristalle liefert das Mass von drei — am Stück leichter zugänglichen — Kristallen: 12, 8 und 9 mm Länge und in entsprechender Reihenfolge 1,5, 2 und 1 mm Dicke.

Die säuligen Kristalle SCHMIDTS messen: 1, 1,5, 1 mm Länge und 0,67, 0,8, 0,75 mm Dicke, der tafelige aber 1,4 mm Länge und 2,6 mm Dicke.

An den 5 gemessenen Kristallen aus den Sohlen VII und IX wurden die folgenden 37 Kristallformen festgestellt:

a{100}	f{120}	{720}	*{557}
b{010}	a{230}	{610}	χ {334}
c{001}	Ψ {560}	*{5 · 5 · 19}	{20 · 20 · 21}
n{011}	m{110}	{449}	y{111}
*{13 · 0 · 14}	*{650}	*{338}	*{11 · 11 · 10}
o{101}	k{540}	*{10 · 10 · 21}	K{554}
L{150}	{950}	u{112}	*{358}
Φ {140}	e{210}	S{559}	
i{130}	*{940}	E{558}	
{6 · 13 · 0}	*{730}	p{223}	

Von den 23 Kristallformen S. SCHMIDTS vermochten wir 11 nicht wieder aufzufinden, haben indes ausser 10 Formen, die für den Bournonit im allgemeinen neu sind, für den Bournonit vom Kereszthegy 15 neuere Formen bestimmt; somit ist die Zahl der Kristallformen des Bournonits aus der Kereszthegygrube bei Nagybánya 48.

Die von uns gemessenen Kristalle des Bournonits vom Kereszthegy sind ausnahmslos Zwillingskristalle, und zwar Drillinge bzw. Vierlinge.

Die Winkelwerte, die zur Bestimmung der Formen dienen, teilen wir zur Orientierung in folgender Tabelle mit. Aus diesen Angaben geht hervor, dass die gemessenen und berechneten Winkelwerte einzelner — oft gar nicht häufiger — Kristallformen vorzüglich übereinstimmen.

		Gemessen	Berechnet	
			GOLD-SCHMIDT [3]	MIERS [4]
c : n = (001) :	(011) =	41° 35'	41° 53'	41° 53'
b :	(010) =	89° 58'	90°	90°
o :	(101) =	43° 46'	43° 43'	43° 43'
a :	(100) =	96°	90°	90°
b : L = (010) :	(150) =	11° 57'	12° 02'	12° 02'
:	(140) =	14° 31'	14° 55'	14° 56'
i :	(130) =	19° 51'	19° 34'	19° 34'
:	(6 · 13 · 0) =	26° 05'	—	26° 12'
f :	(120) =	28° 06'	28° 03'	28° 04'
:	(230) =	35° 29'	35° 24'	35° 24'
Ψ :	(560) =	41° 57'	41° 41'	41° 37'
m :	(110) =	46° 50'	46° 50'	46° 50'
k :	(540) =	53°	53° 07'	53° 07'
:	(950) =	62° 28'	—	—
e :	(210) =	65° 02'	64° 52'	64° 52'
	(720) =	74° 38'	—	—
	(610) =	81° 05'	—	81° 07'
a :	(100) =	90°	90°	90°

TERMIER [5] 62° 29'

LÖW—TOKODY [6] 75°

		Gemessen	Berechnet	
			GOLD- SCHMIDT [3]	MIERS [4]
c :	(001) : (449) =	30° 19'	—	—
: u =	: (112) =	33° 15'	33° 15'	33° 15'
: S =	: (559) =	35° 49'	36° 04'	36° 04'
: E =	: (558) =	39° 19'	39° 20'	39° 20'
: p =	: (223) =	41° 13'	41° 09'	41° 09'
: =	: (334) =	44° 39'	44° 31'	44° 31'
	: (20 · 20 · 21) =	51° 07'	—	51° 19'
: y =	: (111) =	52° 24'	52° 40'	52° 40'
: K =	: (554) =	58° 42'	58° 36'	58° 37'
: m =	: (110) =	90°	90°	90°

MAURITZ [7] 30° 14'

Winkelwerte neuer Kristallformen

	Gemessen	Berechnet*	± Δ
(13 · 0 · 14) : (001) =	41° 40'	41° 36' 02"	0° 03' 58"
: (100) =	48° 52'	48° 23' 58"	0° 28' 02"
(650) : (010) =	52° 13'	51° 59' 11"	0° 13' 49"
(940) : =	67° 02'	67° 22' 10"	0° 20' 10"
(730) : =	68° 04'	68° 06' 0"	0° 02' 0"
(5 · 5 · 19) : (001) =	19° 10'	19° 02' 13"	0° 07' 47"
(338) : =	26° 18'	26° 10' 45"	0° 07' 15"
(10 · 10 · 21) : =	32° 12'	31° 58' 31"	0° 13' 29"
(557) : =	43° 35'	43° 07' 09"	0° 27' 51"
(11 · 11 · 10) : =	55° 13'	55° 15' 37"	0° 02' 37"
(358) : (112) =	7° 56'	7° 49' 52"	0° 06' 08"
: (101) =	36° 22'	36° 05' 52"	0° 16' 08"

Einige Zwillingwinkel

	Gemessen	Berechnet
a : \bar{b} = (100) : (010) =	3° 41'	3° 40'
: \bar{a} = : (100) =	7° 19'	7° 20'
: \bar{a} = : ($\bar{100}$) =	93° 37'	93° 40'
b : \bar{b} = (010) : (010) =	3° 39'	3° 40'
b : \bar{m} = (010) : ($\bar{110}$) =	39° 37'	39° 30'
\bar{m} : \bar{m} = ($\bar{110}$) : ($\bar{110}$) =	7° 23'	7° 20'
: \bar{a} = : (100) =	50° 24'	50° 30'
: \bar{a} = : (100) =	35° 45'	35° 50'
o : o = (101) : ($\bar{101}$) =	60° 38'	60° 32'
: \bar{n} = : (011) =	3° 10'	3° 10'
u : \bar{u} = (112) : ($\bar{112}$) =	4° 08'	4°
: o = : ($\bar{101}$) =	32° 03'	32° 16'

* Aus den Werten von GOLDSCHMIDT berechnet.

Unter den Endflächen sind a{100} und b{010} nahezu gleich gross, mitunter die grössten Flächen der Zone [001]. Sie weisen die gewohnte Entwicklung auf; a{100} ist glänzender als b{010} und in der Nähe von o{101} gestreift. Die Oberfläche der grossen Flächen von c{001} ist uneben, gekrümmt und wird oft von den nicht in einer Ebene liegenden Zwillingseindividueen gestört.

Von den Prismen I. Art erschien, mit mittelgrosser Fläche, bloss n{011}.

Es traten zwei Prismen II. Art auf. Die eine ist die beim Bournonit gewöhnliche Form o{101}. Die andere, die neue $\ast\{13 \cdot 0 \cdot 14\}$, lässt sich als Vizinalform der vorigen betrachten, obwohl sie von ihr um $2^\circ 06' 58''$ abweicht. Diese Form hat sich bloss an einem Kristall und nur mit einer Fläche entwickelt; sie ist unsicher.

Prismen III. Art kommen in grosser Anzahl vor, stets als schmale und zumeist senkrecht geriefte Flächen. Die Form m{110} fehlt an keinem Kristall.

Die Formen k{540} und $\alpha\{230\}$ bildeten sich an zwei Kristallen mit je einer Fläche. Die einwandfreie Feststellung von $\alpha\{230\}$ ist besonders schwer, denn im Falle von Zwillingverwachsung kann sie mit Prismenflächen identifiziert werden, die sich in einer anderen Zwillinglage befinden [7]. Am Bournonit der Grube vom Kereszthegey erschien sie zwischen m{110} und $\Phi\{140\}$ bzw. zwischen $\Phi\{140\}$ und $\Psi\{560\}$. Ebenfalls an zwei Kristallen traten L{150}, $\Phi\{140\}$, f{120}, e{210} auf.

Bloss an je einem Kristall entwickelten sich, im allgemeinen mit einer Fläche, i{130}, $\{6 \cdot 13 \cdot 10\}$, $\Psi\{560\}$, {950}, {720}, {610}. Das sind seltene Formen. Die Form $\{6 \cdot 13 \cdot 0\}$ wurde an den Bournoniten von Neudorf und von Herodsfoot Mine bei Liskeard von MIERS festgestellt, der auch die Form $\Psi\{560\}$ ebenfalls am Bournonit von Herodsfoot und {610} an dem von Servoz beobachtete [4]; $\Psi\{560\}$ kommt auch am Bournonit von Felsőbánya vor [8]. {950} ist aus den Untersuchungen TERMIERS am Bournonit von Psychgnard (Isère) bekannt [5]. Diese Form entwickelte sich an einem Kristall der Grube vom Kereszthegey mit drei Flächen.

Die Form {720} wurde zuerst am Bournonit von Óradna beobachtet [6]; sie konnte später auch an dem von Felsőbánya nachgewiesen werden.

Neue Prismen III. Art sind $\ast\{650\}$, $\ast\{940\}$ und $\ast\{730\}$.

Die Form $\ast\{650\}$ entwickelte sich an einem Kristall zwischen m{110} und K{540}; ihre schmale Fläche ist glatt, die Reflexion gut, die Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Werte befriedigend. Die Form darf für sicher angesehen werden.

Die Form $\ast\{940\}$ bildete sich an einem Kristall. Ihre senkrecht geriefte Fläche ist schmal; wegen ihres schwachen Reflexes ist die Abweichung zwischen den gemessenen und berechneten Werten etwas gross. Die Form ist unsicher.

Die mittelgrosse Fläche von $\ast\{730\}$ ist senkrecht gerieft, vorzüglich reflektierend. Die gemessenen und berechneten Werte stimmen ausgezeichnet überein. Die Form ist sicher.

Die am Bournonit der Kereszthegeygrube erscheinenden Bipyramiden gehören — mit einer Ausnahme — in die Hauptradialzone; am häufigsten kommt unter ihnen die an jedem Kristall wahrnehmbare Form u{112} vor. Ihre grossen Flächen reflektieren recht gut. Die übrigen Bipyramiden entwickelten sich mit schmalen Flächen.

Die Form {449} wurde von MAURITZ am Bournonit von Pulacayo beobachtet und unter die unsicheren Formen eingereiht [7]. Sie lässt sich mit schmalen, glatter, ausgezeichnet reflektierender Fläche an einem Bournonit der Grube des Kereszthegey sicher feststellen; ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen vollkommen überein. Ebenso traten bloss an je einem Kristall und mit einer Fläche $\chi\{334\}$, $\{20 \cdot 20 \cdot 21\}$ und K{554} auf.

$\chi\{334\}$ ist eine seltene Form; die schmale Fläche der sicheren Form reflektierte gut. Die Form $\{20 \cdot 20 \cdot 21\}$ beschrieb MIERS von Endellion und bezeichnete sie als unsicher [4]. Sie erschien an einem Kristall der Kereszthegeygrube mit einer vorzüglich reflektierenden, sehr schmalen Fläche. Die schmale Fläche von K{554} reflektierte gut.

An je zwei Kristallen traten S{559}, E{558} und p{223} auf. Die Form S{559} wurde zuerst von MIERS an einem Kristall der Herodsfoot Mine beobachtet. Sie entwickelte sich an dem einen Kristall vom Kereszthegey mit einer schwach reflektierenden, am anderen mit vier gut reflektierenden Flächen. Die Form p{223} war mit einer bzw. mit zwei schwach reflektierenden Flächen zu beobachten.

An den untersuchten Kristallen wurden 6 neue Bipyramiden festgestellt. Zwei Formen, $\ast\{5 \cdot 5 \cdot 19\}$ und $\ast\{557\}$ gehören zur Reihe {551}, aus der bisher S{559}, E{558} und K{554} bekannt sind. Beide Formen erschienen bloss mit je einer Fläche. Die schmal reflektierende Fläche von $\ast\{557\}$ stumpfte die Kante zwischen p{223} und $\chi\{334\}$ ab; ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen minder gut überein, darum ist die Form $\ast\{557\}$ trotz ihres einfachen Index unsicher. $\ast\{5 \cdot 5 \cdot 19\}$ entwickelte sich zwischen den Formen c{001} und {449}. Ihre schmale Fläche reflektierte gut. Ihre gemessenen und berechneten Winkel stimmen gut überein. Die Form lässt sich als Vizinalform von $\Omega\{114\}$ betrachten; sie weicht von ihr um $0^\circ 53' 13''$ ab, mithin kann sie mit ihr nicht identifiziert werden.

Die glatte, schmale Fläche von $\ast\{338\}$ reflektierte gut. Sie gehört zur Reihe {331}, aus der $\chi\{334\}$ und u{332} bekannt sind. Die Form kann als sicher gelten.

$\ast\{10 \cdot 10 \cdot 21\}$ wäre die Vizinalform von u{112}, sie kann aber dieser wegen des Unterschieds von $1^\circ 16' 29''$ ihrer Winkelwerte nicht gleichgesetzt werden, und auch nicht der von MIERS beschriebenen Form p{10 · 10 · 19} aus Herodsfoot Mine, von der sie um $2^\circ 38' 29''$ abweicht. $\ast\{10 \cdot 10 \cdot 21\}$ erschien an einem Kristall mit zwei glatten, vorzüglich reflektieren-

den Flächen, weshalb zwischen den gemessenen und berechneten Winkelwerten eine bessere Übereinstimmung zu erwarten gewesen wäre. Die Form ist — mit Rücksicht auf ihren hohen Index — unsicher.

*{11 · 11 · 10} entwickelte sich an einem Kristall mit zwei vorzüglich reflektierenden Flächen. Ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen ausgezeichnet überein.

*{358} liegt in den Zonen [110 : 101 : 112 : 011 = $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$] und [001 : 350 = $\bar{5}30$], aus deren letztere {350} und Y{355} bekannt sind. Die Form *{358} bildete sich mit einer glatten, gut reflektierenden Fläche. Ihre gemessenen und berechneten Winkelwerte stimmen gut überein.

Die Kombinationen der beschriebenen Kristallformen sind in der nachstehenden Zusammenstellung angegeben. Da die Kristalle S. SCHMIDTS aller Wahrscheinlichkeit nach aus Sohle VI stammen, teilen wir zwecks Vergleichung auch ihre Kombinationen mit.

Sohle VI (S. SCHMIDT):

$abcn \Sigma x o C f y m e u y$	Vierling. Kurzsäulig.
$abcn \frac{2}{3} \Sigma \varepsilon x o z f m e u p y g O v$	Vierling. Kurzsäulig.
$abc n o f m e u$	Fünfling. Kurzsäulig.
$abc o d \Phi f m e \varphi u p y$	Einfache. Tafelig.

Sohle VII:

$abcn L \Phi i f \alpha \Psi m e \{5 \cdot 5 \cdot 19\} \{449\}$	
$\{338\} \{10 \cdot 10 \cdot 21\} u S E p$	
$\{20 \cdot 20 \cdot 21\} y \{11 \cdot 11 \cdot 10\} K$	Drilling. Tafelig.
$abcn m \{730\} u y$	Vierling. Kurzsäulig.

Sohle IX:

$abcno L \Phi \alpha m \{650\} k u$	Drilling. Säulig.
$abcomke \{940\} \{720\} \{610\} u E p$	
$\{557\} \chi \{358\}$	Drilling. Säulig.
$abcn \{13 \cdot 0 \cdot 14\} o \{6 \cdot 13 \cdot 0\}$	
$f m \{950\} u S$	Drilling. Säulig.

Stammen die Kristalle S. SCHMIDTS aus Sohle VI — was wahrscheinlich ist — und nimmt man die hier beschriebenen Kristalle aus den Sohlen VII und IX hinzu, so bietet sich Gelegenheit zur Untersuchung der Formenentwicklung des Typus des Bournonits in seiner Abhängigkeit vom Teufenunterschied und zugleich zu Folgerungen hinsichtlich der morphogenetischen Eigenschaften des Minerals.

Aus den vorstehenden Angaben scheint sich der Schluss ziehen zu lassen, dass die Kristalle der höheren Sohlen im allgemeinen formenreicher sind, was hauptsächlich auf die grössere Anzahl der auftretenden Bipyramiden zurückzuführen ist. Auf die tieferen Sohlen befinden sich statt der Bipyramiden die Prismen III. Art in der Überzahl.

Was die Zwillingsbildung anbelangt, kann festgestellt werden, dass die Zwillingskristalle der höheren Sohlen aus mehr Individuen bestehen als die der tieferen. Auf Sohle VI erschienen Fünflinge und Vierlinge, auf Sohle VII Vierlinge und Drillinge, auf Sohle IX indes bloss Drillinge. Auf den höheren Sohlen entstehen eher kurzsäulige oder tafelige, auf den tieferen gestreckte säulige Kristalle. Die Abhängigkeit der Typenbildung des Bournonits vom Teufenunterschied äussert sich also darin, dass auf den höheren Sohlen — das heisst bei niedrigerer Temperatur — eine grössere Möglichkeit für Bildung aus mehreren Kristallisationskernen gegeben ist; deshalb entstehen dort Vierlinge und Fünflinge.

Im Bergrevier von Nagybánya sind es Kapnikbánya und Felsőbánya, von deren Bournonit wir ausführlichere kristallographische Daten besitzen.

Der Bournonit von Kapnikbánya wurde von mehreren Verfassern untersucht (DUFRENOY, DANA, PRESL, LÉVY, ZIRKEL, HESSENBERG, MIERS, PECK). Die Tracht der Kristalle ist im allgemeinen tafelig, selten säulig. Über den Fundort der Kristalle haben wir keine näheren Angaben und somit auch keinen Anhaltspunkt zu morphogenetischen Feststellungen.

Der Bournonit von Felsőbánya wurde von ZIRKEL [9] und SCHRAUF [10] untersucht. Die genaue, nähere Bezeichnung des Fundorts der Kristalle fehlt. ZIRKEL stellte an Rädelerz, das an Quarz in Begleitung von Kupferkies vorkam, die Formen *a m n* fest. SCHRAUF beobachtete an dicktafeligen Zwillingskristallen die Formen *a b m n u*. Die von uns untersuchten und aus einer viel späteren Sammlung, also höchstwahrscheinlich aus einer tieferen Sohle stammenden Kristalle sind ihrer Tracht und ihren Begleitmineralien nach zweierlei [8]. An den mit Quarz, Kupferkies, Pyrit und Galenit vorkommenden Rädelerzkristallen treten ausser $c\{001\}$ die Flächen der Zone $[001]$ auf; die Kristalle sind 4—5 mm lang und 1,5—2 mm dick. An den mit Zinkblende, Galenit, Pyrit und Quarz vorkommenden Kristallen erschienen 16 Formen: 3 Endflächen, 7 Prismen dritter, 3 erster und 2 zweiter Art sowie eine Bipyramide. Die Grösse der Kristalle, 0,5—1 mm Länge und 0,25—0,5 mm Dicke, deutet auf dicksäulige Tracht. Diese Kristalle sind einfache Individuen, keine Zwillinge. — Am Bournonit von Felsőbánya tritt also die gleiche morphogenetische Regelmässigkeit in Erscheinung wie an den Kristallen der Grube des Kereszthegy.

Die im vorstehenden festgestellte morphogenetische Regelmässigkeit darf — in Ermangelung eines umfangreicheren Vergleichsmaterials — vorläufig bloss auf die Bournonitkristalle von Nagybánya und Felsőbánya bezogen werden.

Die Aufklärung der Typenänderung irgendeines Minerals in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Teufenunterschied wird Aufgabe der künftigen Untersuchungen sein müssen.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus der kristallographischen Untersuchung des Bournonits von den Sohlen VI., VII. und IX. der Grube am Kereszthegey bei Nagybánya (Baia Mare) scheint der Schluss zulässig, dass die Kristalle der höheren Sohlen im allgemeinen formenreicher sind und besonders Bipyramiden in grosser Anzahl auftreten. Auf den tieferen Sohlen befinden sich statt der Bipyramiden vielmehr die Prismen III. Art in der Überzahl. Die Zwillingskristalle der höheren Sohlen bestehen aus mehr Individuen als die tieferen. Auf Sohle VI erscheinen Fünflinge und Vierlinge, auf Sohle VII Vierlinge und Drillinge, auf Sohle IX bloss Drillinge. Auf den oberen Sohlen entstehen kurzsäulige oder tafelige, auf den tieferen säulige Kristalle.

Am Bournonit von Felsőbánya (Baia Sprie) lässt sich eine mit der vorstehend dargelegten übereinstimmende morfogenetische Regelmässigkeit feststellen.

Eine Aufgabe der künftigen kristallografischen Untersuchungen ist: die Aufklärung der Typenänderung irgendeines Minerals in bezug auf ihre Abhängigkeit vom Tiefenunterschied.

SCHRIFTTUM

1. SCHMIDT, S.: A nagybányai bournonitról. Természettudományi Füzetek. 14. 1891. 125—134. — Über den Bournonit von Nagybánya. Ibid. 208—218.
2. ZIMÁNYI, K.: Ásványtani Közlemények (Min. Mitt.). — Ann. Mus. Nation. Hung. 11. 1913. 257—272. (Pirit Nagybányáról. — Pirit von Nagybánya. — 262—263.)
3. TOKODY, L.: Magyarországi piritek kristálytani vizsgálata. Mat. és természettudományi közlemények (Krišt. Unters. an ung. Pyriten). 33. 1938. 2. 34—35.
4. GOLDSCHMIDT, V.: Kristallographische Winkeltabellen. Berlin 1897.
5. MIERS, H. A.: The crystallography of bournonite. Min. Mag. 6. 1884. 59—79.
6. TERMIER, P.: Sur le bournonite de Peychanard (Isère). Bull. soc. franç. min. 20. 1897. 101—110.
7. LÖW, M.—TOKODY, L.: Zur Krystallographie des Bournonits von Óradna. Centralbl. f. Min. 1928. Abt. A. 105—113.
8. MAURITZ, B.: Bournonit a bolíviái Pulacayo-bányából (Bournonit von der Mine Pulacayo in Bolivien). Ann. Mus. Nation. Hung. 3. 1905. 461—472.
9. TOKODY, L.: Felsőbányai kalkopirit, bournonit és tetraedrit. Mat. és termtud. ért. 59. 1940. 1023—1035. — Über den Kupferkies, Bournonit und Fahlerz von Felsőbánya. Zentralblatt f. Min. 1941. Abt. A. 166—174.
10. ZIRKEL, F.: Versuch einer Monographie des Bournonits. Sitzb. d. Math. u. Naturw. Cl. d. k. Akad. d. Wiss. Wien 1862. 45. Bd. 1, 438, 464.
11. SCHRAUF, A.: Atlas d. Krystallformen des Mineralreiches. Wien 1865—1877. Bd. I, Taf. 37, Fig. 18.

ОПЫТ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЗАВИСЯЩИХ ОТ ГЛУБИНЫ ИЗМЕНЕНИЙ ТИПА КРИСТАЛЛА НА ПРИМЕРЕ БУРНОНИТА

Л. ТОКОДИ

Резюме

На основании кристаллографического изучения бурнонита, происходящего из горизонтов VI, VII и IX горы Керестхедь в районе г. Байа Маре (Надьбанья), было установлено, что кристаллы более высоких горизонтов вообще показывают повышенное количество форм и что особенно бипирамиды являются частыми. Вместо бипирамид, на кристаллах более глубоких горизонтов преобладают призмы третьего рода.

В более высоких горизонтах двойники состоят из большего числа индивидов, чем двойники, происходящие из более глубоких горизонтов. На горизонте VI появляются четверники и пятерники, на горизонте VII — тройники и четверники, а на горизонте IX — только тройники.

На верхних горизонтах сформировались краткостолбчатые кристаллы и кристаллы в виде табличек, а на более глубоких горизонтах — столбчатые кристаллы.

На бурноните, происходящем из района г. Байа Сприе (Фельшэбанья), были обнаружены закономерности, совпадающие с вышеуказанными.

DETERMINATION OF THE MAGNITUDE EQUATION FOR BUDAPEST

By

E. BISZTRICSÁNY

EÖTVÖS UNIVERSITY, BUDAPEST

Earthquakes had earlier been characterized chiefly by degrees of the Mercalli—Sieberg scale deduced from macroseismical observations. This yielded, however, no unequivocal and objective definition of shock intensity.

For the determination of earthquake intensity without subjective errors, even at stations lying at greater distances from the epicenter, the concept of magnitude was introduced by RICHTER in 1935. He related the maximum amplitude of the surface waves of the shock to be investigated to the similar maximum of a standard shock. The standard or normal shock, to which zero magnitude is ascribed, is defined as possessing a maximum surface wave amplitude of 10^{-3} mm at an epicentral distance of 100 km.

The magnitude of a shock is obtained by calculating the Briggs logarithm of the maximal amplitude, measured in microns, of the surface wave of 20 sec period, as registered by a Wood—Anderson type seismograph at a distance of 100 km. The standard instrument possesses an attenuation factor $h = 0,8$, a period $T = 0,8$ sec and a static magnification $V = 2800$. This definition has been extended by GUTENBERG and RICHTER to any distance and instrument.

The evaluation of the data necessary for the construction of the magnitude equation for the Wiechert type horizontal pendulum at Budapest is under way. The material revised up to now comprises 91 shallow shocks ($h \leq 40$ km) of determined magnitude registered between 1938 and 1952. The magnitudes of 56 of these seismograms have been given by Pasadena. The equation has been computed using the Gutenberg formula

$$M = \log A_{20} - \log B + C \dots \quad (1)$$

M being the magnitude, A_{20} the maximum amplitude of the surface wave of 20 sec period in microns, B the same for a standard shock of identical distance and C a constant depending on the instrument and its location. In case the surface wave of 20 sec period is absent the formula

$$A_{20} = 20 \cdot \frac{A}{T},$$

based upon the equality of energies, can be used. In cases when only one of the components could be evaluated, a factor of 1,2 was applied because the simultaneous occurrence of maxima in both seismograms is extremely rare. The equation

$$-\log B = 5,04 + \frac{1}{2} [48,25 k (\Delta^\circ - 90^\circ) + \log \sin \Delta^\circ + \frac{1}{3} (\log \Delta^\circ - 1,954)] \quad (2)$$

of GUTENBERG being approximately linear within a large interval, we may write

$$-\log B = a \log \Delta^\circ + C, \dots \quad (3)$$

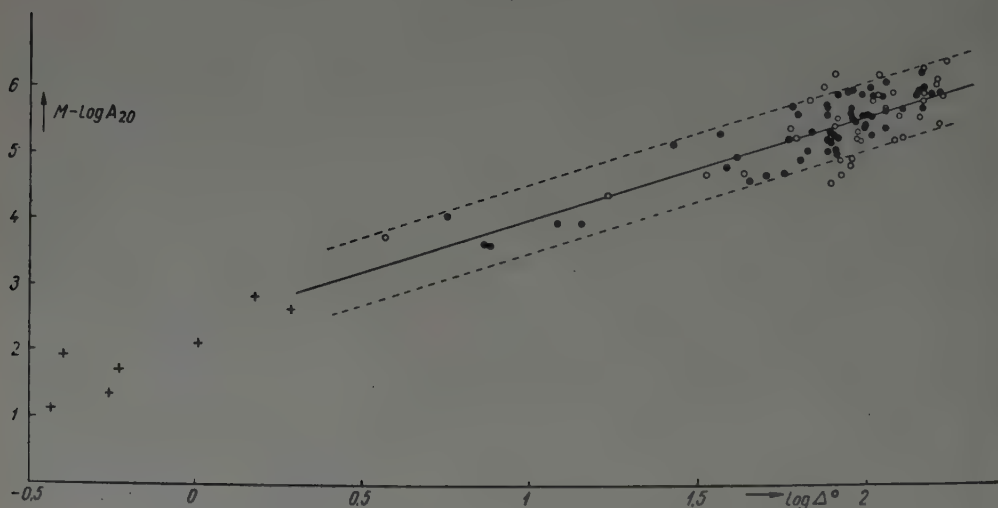


Fig. 1. Magnitude values given by Pasadena indicated by black dots

Δ° being the epicentral distance in degrees, K the absorption factor. Rearranging (1) and substituting (3) into same we obtain

$$M - \log A_{20} = a \log \Delta^\circ + c + C, \quad (4)$$

or, changing notations,

$$y = ax + b. \quad (5)$$

This is the equation of a straight line, and a and b can be computed if M , A_{20} and Δ° are known.

The exact equation for Budapest will be determined, after the evaluation of all data between 1927 and 1952, by the method of least squares. It may, however, be already stated that most of the points characterizing the mentioned shocks (see Fig. 1) lie between two parallel lines of a slope factor of 1,6 and one unit of magnitude apart. All values of magnitude given by Pasadena lie within

this interval. The equation of the line bisecting this one-magnitude interval gives a rough approximation for the magnitude equation, namely

$$M = \log A_{20} + 1,6 \log \Delta^\circ + 2,4 \dots \quad (6)$$

Now, the question arises whether this equation applies to small-distance shocks. This problem has been investigated in the following way.

According to GUTENBERG, the lower limit for sensing a shock lies at 2,2 magnitude units. The same limit is given as $J_0 = 2$ by the Mercalli—Sieberg scale. $J_0 = 12$ may be expressed best by $M = 8,5$ in magnitude units. Using these values, the relation between magnitude and shock intensity becomes

$$M = 0,63 J_0 + 0,95. \quad (7)$$

The J_0 data of seven Hungarian shocks have been substituted into above equation. The magnitude data thus calculated are listed below.

J_0	4	5	5	4	6,5	6	6
M	3,47	4,1	4,1	3,47	5,05	4,63	4,63

The $\log A_{20}$ values subtracted from M values are plotted versus $\log \Delta^\circ$ and shown by crosses in Fig. 1.

As shown by the figure, the equation (6) gives a fair approximation up to 160 km. The Mercalli degree of the Pakod shock, March 1956, was $J_0 = 6$, the magnitude computed by equation (7) was $M = 4,63$, that computed by equation (6) amounted to 4,5. The corresponding epicentral distance was 168 km. At distances smaller than 160 km, however, the values yielded by the two equations exhibit an increasing divergence. The question whether the curve drawn through these points yields the correct magnitude value can be answered only after the collection of further data. The same applies to equation (7). In any case, the method has yielded a correct magnitude for the Dunaharaszti shock, January 12, 1956; J_0 being 7,5, equation (7) has yielded the magnitude $M = 5,7$, as compared to the value of 5,6 determined by Prague.

SUMMARY

The paper describes the determination of the magnitude equation for Budapest. It gives a relation between shock intensity and magnitude, for the determination of the magnitude of small-distance shocks.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОСЯЩЕГОСЯ К Г. БУДАПЕШТ УРАВНЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ

Э. БИСТРИЧАНЬ

Резюме

Статья дает определение относящегося к г. Будапешт уравнения величины землетрясений. Демонстрируется связь между интенсивностью и величиной землетрясений, с целью определения величины близких трясений.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója

Műszaki felelős: Farkas Sándor

A kézirat nyomdába érkezett: 1957. III. 12. — Terjedelem: 21,50 (A/5) ív, 108 ábra, 1 melléklet

41861/57 — Akadémiai Nyomda, V. Gerlőczy utca 2. — Felelős vezető: Puskás Ferenc

INDEX

Tomus IV

- AUJESZKY, L.: Détermination des valeurs numériques pour le moment d'inertie, le moment angulaire et l'énergie cinétique rotatoire de l'atmosphère terrestre — Определение момента инерции, углового момента и кинетической энергии вращения атмосферы 1
- BARTA, GY.: A 40—50 Year Period in the Secular Variation of the Geomagnetic Field — О периоде 40—50 лет вековой вариации геомагнитного поля 15
- BERGH, Á., GEDEON, A. Z. T., STEGENA, L.: On the Geochemical Investigation Method Utilizing the Heavy Metal Content of Running Waters — О геохимическом способе разведок, основывающемся на содержании тяжелых металлов в текущих водах 319
- BISZTRICSÁNY, E.: Determination of the Magnitude Equation for Budapest — Определение отношения относящегося к г. Будапешт уравнения величины 477
- CZIKE, K., FODOR, J. (FODOR-CsÁNYI, P.): Study of the Deuterium Content of Natural Inland Waters and Vegetable Saps — Изучение содержания дейтерия в естественных водах Венгрии и в растительных соках 131
- CZIKE, K., FODOR-CsÁNYI, P.: Studies on the Deuterium Oxide Content of Water Samples from Oilfields — Определение содержания окиси дейтерия в пробах воды, взятых в нефтяных районах 331
- CSEPREGHY-MEZNERICS, I.: Stratigraphische Gliederung des ungarischen Miozäns im Lichte der neuen Faunauntersuchungen — Стратиграфическое подразделение миоцена Венгрии на основании новейших фаунистических исследований ... 183
- EGYED, L.: A New Theory on the Internal Constitution of the Earth and its Geological-Geophysical Consequences — Новая теория внутреннего строения Земли и ее геологические и геофизические результаты 43
- EGYED, L.: The Magnetic Field and the Internal Structure of the Earth — Связь земного магнитного поля с внутренней структурой Земли 221
- FÖLDEVÁRI-VOGL, M., KOBLENCZ, V.: Sur les possibilités de l'analyse thermique différentielle des minéraux de manganèse — Возможности применения дифференциально-термического анализа при изучении марганцевых минералов ... 85
- GÁLFI, J., STEGENA, L.: Deep-reflections in the Environment of Hajdúszoboszló, North-eastern Hungary — Отражения большой глубины в районе г. Хайдусобосло 229
- GEDEON, T. G.: Bayerite in Hungarian Bauxite — Байерит в венгерском боксите 95
- KLIBURSZKY, B.: Thermische Schnellanalyse, ein DTA-Apparat für industrielle Serienprüfungen — Ускоренный термический анализ: прибор для дифференциально-термического анализа, применяемый при серийных исследованиях промышленного характера 107
- KONTA, J. (Prague): Crystal Orientation of two Phosphates in the Scales of Permian Fish of the Group *Palaeoniscidae* — Закономерно ориентированное срастание двух фосфатов в чешуях рыб пермского периода, группы *Palaeoniscidae* 113

KERTAI, Gy. : Oil and Natural Gas in Hungary — Нефть и природные газы Венгрии	235
KRIVÁN, P. : Relations entre le Pleistocène de l'Europe Centrale et Orientale — Сопоставление между плейстоценом Центральной Европы и плейстоценом Восточной Европы	265
Мольдвай, Л. : Эоловое осадкообразование — MOLDVAI, L. : Die äolische Sedimentation	271
SASVÁRI, K. : The Crystal Structure of A-Bayerite, $Al(OH)_3$ — Кристаллическая структура А-байерита	123
SASVÁRI, K., ZALAI, A. : The Crystal Structure and Thermal Decomposition of Alumina and Alumina Hydrates as Regarded from the Point of View of Lattice Geometry — Структура кристаллов окиси алюминия и ее гидратов и термическое превращение отдельных структур	415
SASVÁRI, K. : The Space-group and Some Data on the Crystal Structure of Uranyl nitrate Hexahydrate $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. A Preliminary Report	467
STRAUSZ, L. : La représentation de la sédimentation, du faciès bathymétrique et du mouvement tectonique sur la même coupe — Изображение осадкообразования, батиметрической фации и тектонического движения на одном и том же разрезе	143
SZÁDECZKY-KARDOSS, E. : On the Determination of Swamp Zones in Coal Deposits — Об определении болотных зон в пластах угля	157
SZÁDECZKY-KARDOSS, E. : On the Determination of the Depth of Crystallization of Igneous Rocks and Magmatic Ore Deposits — Определение глубины образования магматических пород и руд	341
SZÉKY—FUX, V. : Angaben zur hydrothermalen Genese des Bentonits auf Grund von Untersuchungen in Komlóská — Данные о происхождении гидротермального бентонита на основании исследований проведенных в с. Комлошка (Венгрия)	361
Szöts, E. : Les problèmes de la limite entre le Paléogène et le Néogène et des étages chattien et aquitanien — Проблема палеогеново-неогеновой границы хаттского и аквитанского ярусов	209
ТОКОДЬ, Л. : Ein Versuch zur Feststellung der vom Teufenunterschied abhängigen Typenänderung am Beispiel des Bournonits — Опыт определения зависящих от глубины изменений типа кристалла на примере бурнонита	469
VADÁSZ, E. : Bauxite et terra rossa — Боксит и терра rossa	175
ЗЫКА, V. (Brno) : Hydrogeochemische Zonen in Mitteleuropa — Гидрогеохимические зоны Средней Европы	383

The *Acta Geologica* publish papers on geological and relative subjects in English, German, French and Russian.

The *Acta Geologica* appear in parts of various size, making up one volume yearly, Manuscripts should be typed and addressed to :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Correspondence with the editors and publishers should be sent to the same address.

The rate subscription to the *Acta Geologica* is 110 forints a volume. Orders may be placed with „Kultúra” Foreign Trade Company for Books and Newspapers (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Account No. 43-790-057-181) or with representatives abroad.

Les *Acta Geologica* paraissent en français, allemand, anglais et russe et publient les travaux du domaine des sciences géologiques.

Les *Acta Geologica* sont publiés sous forme de fascicules qui seront réunis en un volume par an.

On est prié d'envoyer les manuscrits destinés à la rédaction et écrits à la machine à l'adresse suivante :

Acta Geologica, Budapest 62, Postafiók 440.

Toute correspondance doit être envoyée à cette même adresse.

Le prix de l'abonnement annuel est 110 forints.

On peut s'abonner à l'Entreprise du Commerce Extérieur de Livres et Journaux «Kultúra» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Compte-courant No. 43-790-057-181) ou à l'étranger chez tous les représentants ou dépositaires.

«*Acta Geologica*» публикует научные статьи из области геологических наук на русском, немецком, английском и французском языках.

«*Acta Geologica*» выходит отдельными выпусками разного объема. Несколько выпусков составляют ежегодно один том.

Предназначенные для публикации рукописи (в напечатанном на машинке виде) следует направлять по адресу :

Acta Geologica, Budapest 62. Postafiók 440.

По этому же адресу направлять всякую корреспонденцию для редакции и администрации.

Подписная цена «*Acta Geologica*» — 110 форинтов за том. Заказы принимает предприятие по внешней торговле книг и газет «Kultúra» (Budapest, VI., Magyar Ifjúság útja 21. Текущий счет № 43-790-057-181) или его заграничные представительства и уполномоченные.

INDEX

GEOLOGIA

- KERTAI, Gy.: Oil and Natural Gas in Hungary — Нефть и природные газы Венгрии 235
- KRIVÁN, P.: Relations entre le Pleistocène de l'Europe Centrale et Orientale — Соотношение между плейстоценом Центральной Европы и плейстоценом Восточной Европы 265
- Мольдван, Л.: Эоловое осадкообразование — Moldvai, L.: Die äolische Sedimentation 271

GEOCHEMIA

- BERGH, Á.—CEDEON, A. Z. T.—STEGEN, L.: On the Geochemical Investigation Method Utilizing the Heavy Metal Content of Running Waters — О геохимическом способе разведок, основывающемся на содержании тяжелых металлов в текущих водах 321
- CZIKE, K.—FODOR-CsÁNYI, P.: Studies on the Deuterium-Oxide Content of Water Samples from Oilfields — Определение содержания окиси дейтерия в пробах воды, взятых в нефтяных районах 331
- SZÁDECZKY-KARDOSS, E.: On the Determination of the Depth of Crystallization of Igneous Rocks and Magmatic Ore Deposits — Определение глубины образования магматических пород и руд 341
- SZÉKY-FUX, V.: Angaben zur hydrothermalen Genese des Bentonits auf Grund von Untersuchungen in Komlóská — Данные о происхождении гидротермального бентонита на основании исследований, проведенных в с. Комлюшка (Венгрия) 361
- ZÝKA, V. (BRNO): Hydrogeochemische Zonen in Mitteleuropa — Гидрогеохимические зоны Средней Европы 383

CRYSTALLOGRAPHIA — MINERALOGIA

- SASVÁRI, K.—ZALAI, A.: The Crystal Structure and Thermal Decomposition of Alumina and Alumina Hydrates as Regarded from the Point of View of Lattice Geometry — Структура кристаллов окиси алюминия и ее гидратов и термическое превращение отдельных структур 415
- SASVÁRI, K.: The Space-Group and Some Data on the Crystal Structure of Uranyl Nitrate Hexahydrate $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. A Preliminary Report 467
- ТОКОДЬ, Л.: Ein Versuch zur Feststellung der vom Tiefenunterschied abhängigen Typenänderung am Beispiel des Bournonits — Опыт определения зависящих от глубины изменений типа кристалла на примере бурнонита 469

GEOPHYSICA

- BISZTRICSÁNY, E.: Determination of the Magnitude Equation for Budapest — Определение относящегося к г. Будапешт уравнения величины 477



4w



3 8198 313 906 909
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO



